

**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**E.A.P. DE FÍSICA**

**Cristalización y Propiedades Magnéticas de películas  
delgadas de Ni/SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente**

**TESIS**

**Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física**

**AUTOR**

**Oswaldo Avalos Quispe**

**Lima – Perú**

**2014**

<b>Asesor de tesis:</b>	<b>Dr. Ángel Bustamante Domínguez.</b>
<b>Presidente de Jurado:</b>	<b>Mg. Jesús Flores Santibáñez.</b>
<b>Miembro del Jurado:</b>	<b>Dr. Juan Carlos González González.</b>
<b>Miembro Suplente:</b>	<b>Lic. Luis Mendoza Carbajal.</b>

**A mis padres Macavero y Margarita, a mis hermanos Isaies y Jose Luis, a mis lindos sobrinos Nallely y GianFranco, a mi linda cuñada Lucy, y a toda mi familia.**

## Índice

<b>Agradecimientos</b>	5
<b>Resumen</b>	6
<b>Introducción</b>	7
<b>Capítulo I: Fundamento Teórico</b>	9
1.1. Películas Delgadas.	9
1.1.1. Crecimiento epitaxial.	9
1.1.2. Modos de Crecimiento epitaxial.	10
1.2. Níquel (Ni).	11
1.3. Oxido de Níquel (NiO).	12
1.4. Materiales Magnéticos.	13
1.4.1. Ferromagnetismo.	13
1.4.2. Anti – ferromagnetismo.	14
1.4.3. Exchange Bias.	15
<b>Capitulo II: Parte Experimental</b>	16
2.1. Preparación de muestras.	16
2.1.1. Limpieza del Sustrato.	16
2.1.2. Evaporación del Ni.	17
2.2. Oxidación de las muestras.	18
2.3. Técnicas experimentales.	19
2.3.1. Difracción de Rayos X.	19
2.3.2. Microscopia Electrónica Barrido.	20
2.3.3. Espectroscopia Raman.	22
2.3.4. Magnetómetro SQUID.	26
<b>Capitulo III: Análisis y discusión de resultados</b>	
3.1. Cristalización, formación de fases y tamaño de grano.	29
3.2. Proceso de Oxidación.	34
3.3. Morfología superficial.	35
3.4. Propiedades Magnéticas.	36
<b>Capítulo VI: Conclusiones</b>	39

<b>Apéndice A: Publicaciones.</b>	40
<b>Apéndice B: Ponencias.</b>	42
<b>Apéndice C: Poster.</b>	43
<b>Referencia</b>	44

## **Agradecimientos**

Agradezco en primer lugar a mi asesor el Dr. Ángel Bustamante Domínguez, por aceptarme para ser parte de su laboratorio, por abrirme las puertas hacia el mundo científico y por su valioso apoyo en todo momento como profesor.

También agradezco de manera muy especial al Dr. Luis De Los Santos Valladares de la Universidad de Cambridge, por las medidas hechas por el cual el trabajo fue posible. Todo un ejemplo a seguir, gracias por tus consejos para seguir creciendo como profesional.

Este trabajo de tesis fue financiado por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos al ganar el concurso de “Proyecto de tesis de pregrado con Fondo de Promoción de trabajo de tesis”, Facultad de Ciencias Físicas, 2013 (RR: N° 01677-R-13).

A mis amigos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos e integrantes del laboratorio y grupo de estudio de Cerámicos y Nanomateriales, especialmente Martín, Giampierre, Henry y Jorge a quienes aprecio mucho y gracias por su apoyo moral para salir adelante en un momento crítico durante mi carrera.

A mis padres Macavero y Margarita a quienes les debo todo, a mi hermano Isaies el cual le considero como un padre, gracias por su apoyo en todo momento. A mi hermano Jose Luis y a su esposa Lucy. A mis lindos sobrinos Nallely y Gianfranco.

A mi amiga Meliza y a su pequeña Aranzazu a quienes amo mucho, gracias por acompañarme y alegrarme cada día.

## Resumen

En este trabajo se estudia la cristalización y propiedades magnéticas así como también la oxidación de películas delgadas de níquel (50 nm) fabricados por evaporación térmica convencional, resultante del recocido en aire a 300, 325, 350, 400 y 700 °C. La caracterización se realiza por difracción de rayos x, espectroscopia Raman, dispositivo superconductor de interferencia cuántica magnetometría, y microscopía electrónica de barrido. Estas técnicas confirman que la oxidación aumenta con la temperatura de recocido. La formación de películas granulares de coexistente Ni y NiO se confirma después de recocido a 400 °C. Las mediciones magnéticas muestran ferromagnetismo y anti - ferromagnetismo coexistiendo, correspondiente a Ni y NiO. Los ciclos de histéresis magnética revelan un corrimiento en las muestras recocidas a 325, 350 y 400 °C, debido a la competencia entre las interacciones de intercambio en las interfaces de Ni/NiO.

# INTRODUCCIÓN

Los materiales nanoestructurados han adquirido una gran importancia en las últimas décadas debido a su gran potencial tecnológico frente a las tecnologías actuales. En estos materiales el efecto de la reducción del tamaño así como las diferentes propiedades que éste adquiere en la nanoescala, son los atractivos para el desarrollo de la tecnología. Básicamente, con la reducción del tamaño de las estructuras nos acercamos al régimen cuántico y de esta forma, podemos utilizar propiedades de las nanoestructuras para diseñar nuevos sistemas u optimizar otros ya conocidos como, por ejemplo, láseres, discos duros, procesadores de unidad en ordenadores (CPU), etc.

En especial el estudio de películas magnéticas ha aportado una gran gama de aplicaciones dado a propiedades muy interesantes en su superficie. En este trabajo se estudia el Níquel (Ni) en forma de película delgada sobre sustrato de  $\text{SiO}_2$ . El Ni es uno de los metales más abundantes en la tierra, incluso en el centro de la tierra y los asteroides están formado de Níquel pero aleado con el Hierro (Fe) en un material llamado Permalloy.

El Ni en bloque (bulk) ya presenta una propiedad muy importante como el ferromagnetismo con una temperatura de Curie  $T_c = 630 \text{ K}$  [1]. Debido a su alta resistencia a la oxidación este es ampliamente aplicado en la industria para formar aleaciones con otros metales para así volverlos más resistentes a la corrosión. Como la gran mayoría de los metales este al estar expuesto a agentes oxidantes se oxida, formando NiO (Óxido de Níquel) químicamente estable, que tiene una estructura cúbica tipo NaCl [1]. Donde este NiO es un material anti – ferromagnético con una temperatura de Neel  $T_N = 523 \text{ K}$  [2,3].

Las películas delgadas de NiO son atractivas para aplicaciones como capas anti – ferromagnéticas en heteroestructuras spin – válvulas [4], sensores de gas [5], electrodos conductores transparentes de tipo p [6,7], dispositivos termoelectrónicos [8] y en dispositivos de visualización electrónica [9,10]. Además, recientemente se ha demostrado que la aparición de un momento ferromagnético sobre nanopartículas de NiO anti – ferromagnéticas pueden ser atribuidas a una superficie desordenada que posee una significativa magnetización polarizable [11].

La oxidación de películas delgadas de níquel, así como la deposición directa de las películas de NiO sobre un sustrato han sido intensamente investigadas por distintas técnicas como pulverización catódica magnetrón [6,9,10,12,13], evaporación térmica [14], electro



deposición [15], deposición por vapor químico [2], deposición química por haz de iones reactivos [16] y la deposición sol-gel [17]. Sin embargo, en la mayoría de estas técnicas es difícil controlar la cantidad de la oxidación. La oxidación térmica ha demostrado ser una técnica ex situ fácil de obtener películas de metal oxidado y mejorar su cristalización [18,19]. Esto consiste en el recocido las superficies del metal a altas temperaturas en un flujo de aire o en atmósfera de oxígeno para obtener la oxidación parcial o completa de las películas metálicas.

En este trabajo de tesis se estudia la formación de la fase y el efecto de oxidación térmica en morfología y propiedades magnéticas en películas delgadas de Ni. Nos encontramos con que el oxidación térmica de películas delgadas de níquel depende de la temperatura de recocido y el recocido promueve la formación de películas granulares. Este estudio es importante porque demuestra que las propiedades magnéticas de películas delgadas de níquel dependen de la morfología y de la cristalización del óxido formado.

# Capítulo I

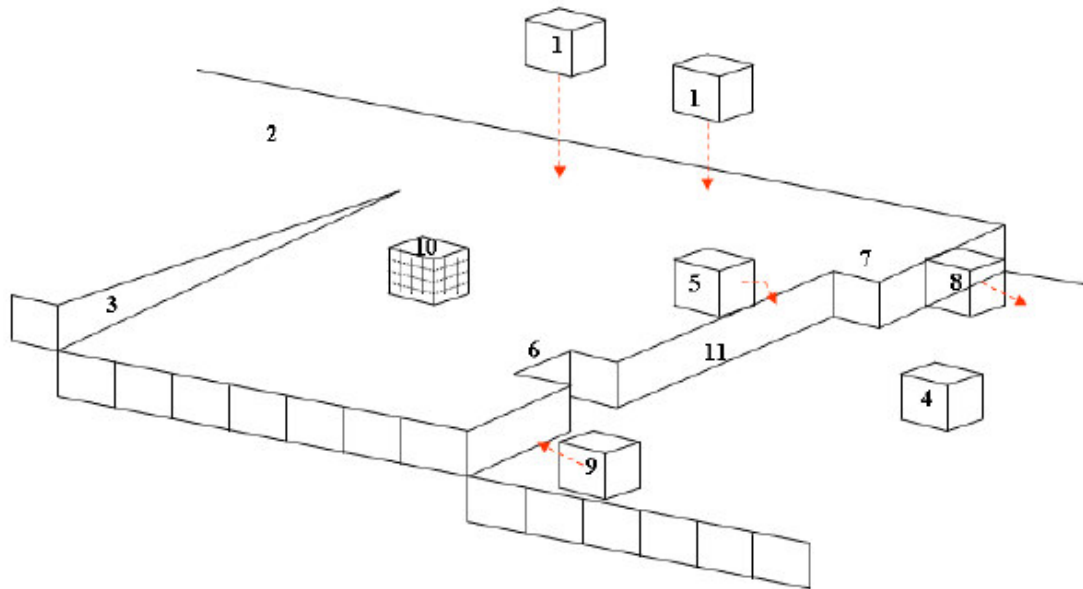
## 1.1. Películas Delgadas

La preparación de materiales en forma de película delgada es hoy en día una tecnología muy utilizada. Su atractivo radica en que una de las dimensiones (el espesor) es muy pequeña comparada con las otras dos (largo y ancho). Por ello, se hace indispensable contar con un material que actúe como sustrato sobre el cual se deposite la película delgada. La importancia de la obtención de películas delgadas puede deducirse de dispositivos tales como computadoras o dispositivos microelectrónicos en estado sólido. Un excelente ejemplo lo constituye la fabricación de dispositivos semiconductores, una industria totalmente dependiente de la formación de películas delgadas en estado sólido de una gran variedad de materiales obtenidas mediante un proceso de deposición tanto en fase gaseosa como en fase sólida, líquida o vapor.

### 1.1.1. Crecimiento Epitaxial

Es el fenómeno de crecimiento de un cristal sobre un sustrato de forma ordenada o con una orientación cristalográfica determinada. El crecimiento de una capa epitaxial es ampliamente utilizado para la fabricación de diversos dispositivos electrónicos, ópticos, la calidad de estos dispositivos se pueden controlar y están determinados por la homogeneidad de la capa epitaxial [20].

El crecimiento epitaxial depende de varios parámetros, el más importante es la termodinámica de la fuerza conductora y el desajuste entre el sustrato y la película evaporada relacionado con el modo de crecimiento. Esto está determinado por la cinética de transporte y los procesos de difusión en la superficie. Diferentes procesos atomistas pueden ocurrir durante el crecimiento de la película: deposición, cara de plano perfecto o terraza, dislocaciones de screw (tipo tornillo), átomo adicional en la terraza, difusión a una terraza inferior, vacancias en la superficie, kink (defecto topológico), desprendimiento de una isla, apego de una isla, impureza de un átomo adicional, paso monoatómico en la superficie [21, 22, 23], ver **figura 1.1**.



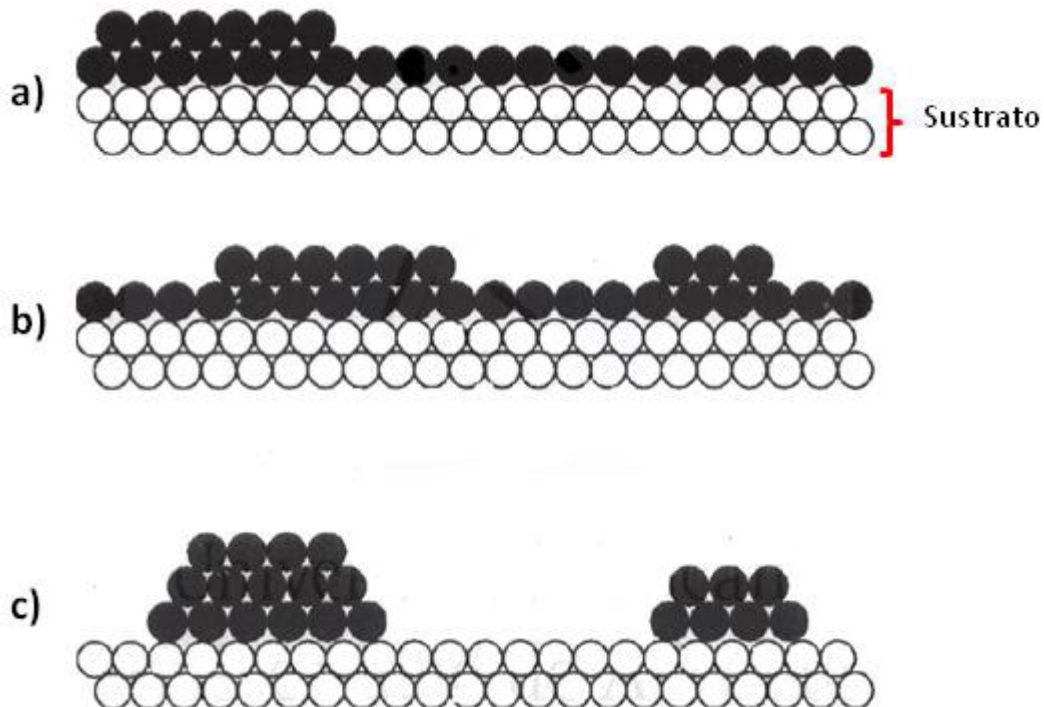
**Figura 1.1:** Algunos defectos simples en la cara de un cristal: (1) deposición, (2) cara de plano perfecto o terraza, (3) dislocaciones de screw (tipo tornillo), (4) átomo adicional en la terraza, (5) difusión a una terraza inferior, (6) vacancias en las superficies, (7) kink (defecto topológico), (8) desprendimiento de una isla, (9) apego de un átomo, (10) impureza o átomo adicional, (11) paso monoatómico en la superficie.

### 1.1.2. Modo de crecimiento epitaxial.

Para la mayor parte de las aplicaciones y para efectuar estudios de la física básica, un crecimiento ideal correspondería a: (I) un crecimiento bidimensional capa a capa, (II) ausencia de defectos cristalinos, principalmente dislocaciones. Los tipos de crecimiento más importantes son tres, que están esquematizadas en la **figura 1.2**.

- Modo de crecimiento de islas (Volmer – Weber) ocurre cuando los átomos que se contactan con la muestra sobre las islas prefieren continuar sobre dichas islas (formando un piso superior) a trasladarse al sustrato.
- El crecimiento bidimensional capa a capa (generalmente lo más deseado) recibe el nombre de Frank – Van der Merwe y se produce cuando los átomos que se depositan sobre las islas encuentran energéticamente más favorable descender al sustrato y no comienza a crecer una capa hasta que no se ha completado la anterior.
- Modo de crecimiento intermedio denominado stranski – Khrastanov. En este crecimiento la primera capa crece bidimensionalmente sobre el sustrato, pero las capas sucesivas

crecen tridimensionalmente sobre la primera de ellas. Hay muchas razones posibles de este modo a ocurrir, y casi cualquier otro factor que perturba la disminución en la energía de enlace.

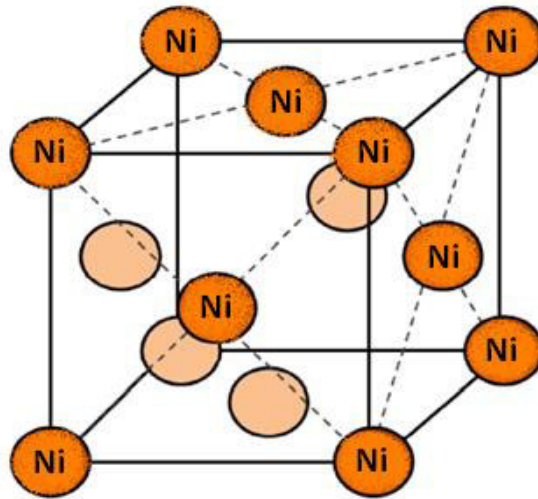


**Figura 1.2:** Esquema de los tres tipos de crecimiento más comunes, (a) Crecimiento capa a capa, (b) Crecimiento intermedio y (c) Crecimiento de islas.

## 1.2. Níquel (Ni).

El níquel es un elemento químico de número atómico 28, situado en el grupo X de la tabla periódica. Es un metal de transición de color blanco plateado, conductor de la electricidad y del calor, muy dúctil y maleable por lo que se puede laminar, pulir y forjar fácilmente, y presentando ferromagnetismo a temperatura ambiente. Es otro de los metales altamente densos como el hierro, iridio y osmio. Se encuentra en distintos minerales, en meteoritos (aleado con hierro) y hay níquel en el interior de la Tierra principalmente en su núcleo, donde se trata del segundo metal más abundante por detrás del hierro, metal con el que comparte numerosas características similares.

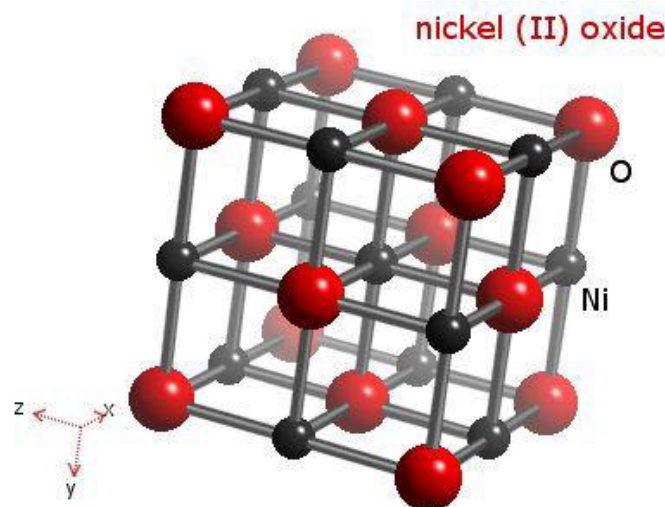
El Ni es usado ampliamente en la industria para formar aleaciones para dar resistencia a los materiales, presenta una estructura cristalina cubica centrada en las caras (FCC siglas en ingles) como se muestra en la **figura 1.3**, presenta un parámetro de red de 3.515 Å.



**Figura 1.3:** Estructura cristalina FCC del Níquel.

### 1.3. Óxido de Níquel (NiO).

El óxido de níquel es una fuente de níquel térmicamente estable, muy insoluble y adecuado para aplicaciones en vidrio, óptica y cerámicas. Tiene un color verdoso, presenta una estructura cúbica tipo NaCl como muestra la **figura 1.4**. El NiO es un material anti – ferromagnético. Una de las formas de producir NiO es por oxidación térmica por encima de 400 °C para que el Ni reaccione con el oxígeno del ambiente.



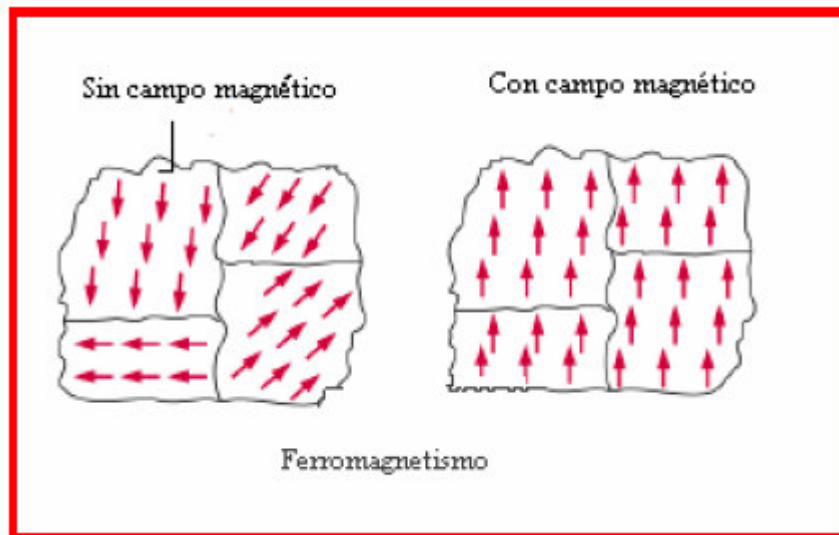
**Figura 1.4:** Estructura del NiO.

## 1.4. Materiales Magnéticos

Aunque todos los elementos presentan propiedades de magnetismo débil, se reserva el nombre de materiales magnéticos para aquellos que muestran las características de magnetismo que denominaremos intensos. Para que un material posea imanación espontánea es preciso que posea momentos atómicos permanentes. Solamente los átomos de los elementos de transición, con capas incompletas, mantienen el momento magnético en el estado condensado. Unas de las series más importantes de elementos son correspondientes a las filas 3d que son los metales de transición y solamente hay 3 elementos que dan lugar a materiales magnéticos con altas temperaturas críticas: Fe, Co y Ni, que se mantienen como ferromagnéticos hasta temperaturas de centenares de grados.

### 1.4.1. Ferromagnetismo

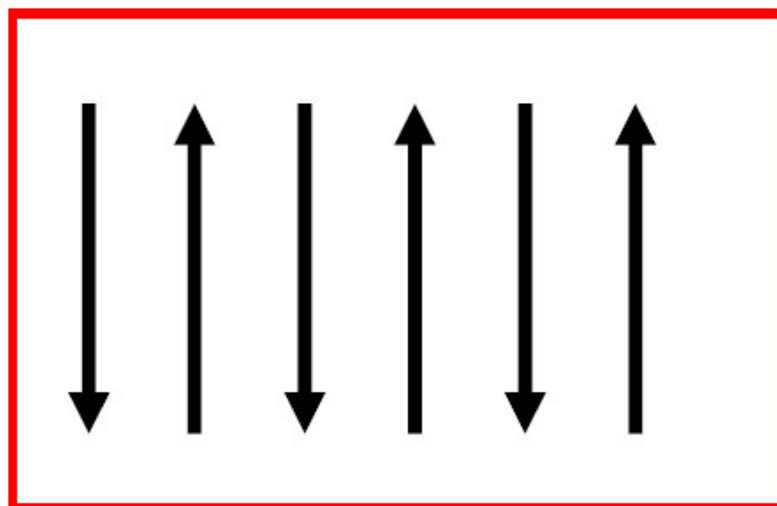
Los materiales ferromagnéticos producen campos magnéticos que pueden mantenerse o eliminarse según se desee. Los elementos ferromagnéticos más importantes son el hierro (Fe), cobalto (Co) y níquel (Ni). Las propiedades ferromagnéticas son debidas al modo en el que los spines de los electrones internos desapareados se alinean en la red cristalina. Las capas internas de tomos individuales se llenan con pares de electrones con spines opuestos (ver **figura 1.5**). En los sólidos los electrones de valencia se combinan unos con otros formando enlaces químicos de forma que no queda ningún momento magnético significativo debido a estos electrones. En el Fe, Co y Ni los electrones internos 3d son los responsables del ferromagnetismo que presentan estos elementos. El átomo de hierro posee cuatro electrones 3d desapareados, el átomo de cobalto tres y el átomo de níquel dos. En una muestra solida de Fe, Co o Ni a temperatura ambiente los spines de los electrones 3d de átomos adyacentes se alinean en una dirección paralela por un fenómeno denominado imanación espontánea. Si los dominios esta aleatoriamente orientados, entonces no se generara imanación neta en una muestra masiva. La alineación paralela de los dipolos magnéticos en los átomos de Fe, Co y Ni es debido a la formación de un intercambio positivo de energía entre ellos [24].



**Figura 1.5:** Representación de los momentos magnéticos en un material ferromagnético.

#### 1.4.2. Anti - ferromagnetismo

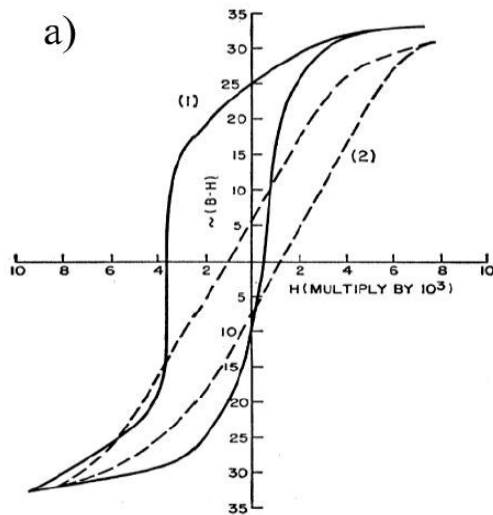
En los materiales anti - ferromagnéticos los momentos magnéticos de átomos adyacentes se alinean en direcciones opuestas de manera que el momento neto de un espécimen desaparece en presencia de un campo aplicado (como se muestra en la **figura 1.6**). Esta forma de ordenamiento es lo opuesto al ferromagnetismo. Generalmente estos materiales exhiben anti - ferromagnetismo a bajas temperaturas y se vuelven desordenados a cierta temperatura de transición llamada temperatura de Néel ( $T_N$ ) y por arriba de esta temperatura el material se comporta como paramagnético.



**Figura 1.6:** Alineamiento de los momentos magnéticos para materiales anti - ferromagnéticos.

### 1.4.3. Exchange Bias.

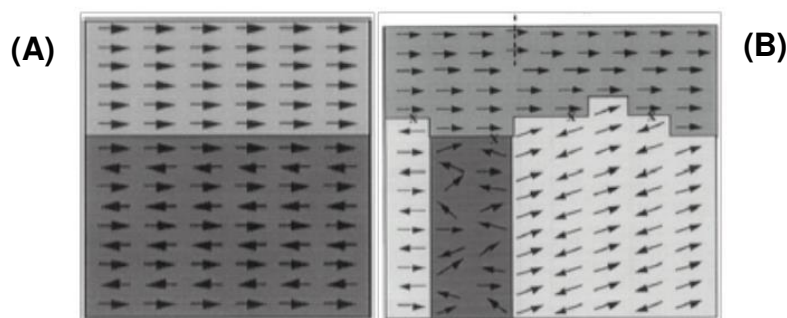
Esta anisotropía de canje se caracteriza por el desplazamiento del ciclo de histéresis con relación a los ejes de imanación y campo magnético. Meiklejohn y Bean hicieron un análisis y notaron que las superficies de las nanopartículas de Co se habían oxidado parcialmente, formando una capa de CoO que tiene carácter antiferromagnético [25,26].



**Figura 1.7:** Ciclos de Histéresis de partículas de Co - CoO tomadas a 77 K. La línea de puntos muestra el ciclo de histéresis después del enfriamiento en el campo cero. La línea sólida se mide el ciclo de histéresis después de enfriar el sistema en un campo de 10 kOe.

Como a escala nanométrica las contribuciones provenientes de la superficie son tan importantes como las del volumen, la presencia de esta capa de óxido tuvo una gran influencia en el cambio de las propiedades magnéticas de las nanopartículas.

El *Exchange Bias* es un efecto puramente de intercara, que surge en la unión entre una capa ferromagnética (FM) con una antiferromagnética (AF) (fig. 1.6). La energía de canje en esta intercara es de tal forma que la influencia de la capa AF dificulta los cambios de orientación de la imanación en la capa FM, creándose una fuerte interacción entre ellas. También es posible obtener este mismo efecto en ausencia de una capa AF utilizándose una capa ferrimagnética pero lógicamente el canje en la intercara ferromagnética / ferrimagnética será de menor intensidad si comparamos con el anterior caso.



**Figura 1.8:** (A) Intercara "ideal" entre las capas FM/AF. (B) Intercara "real", con rugosidad y complejidad policristalina.

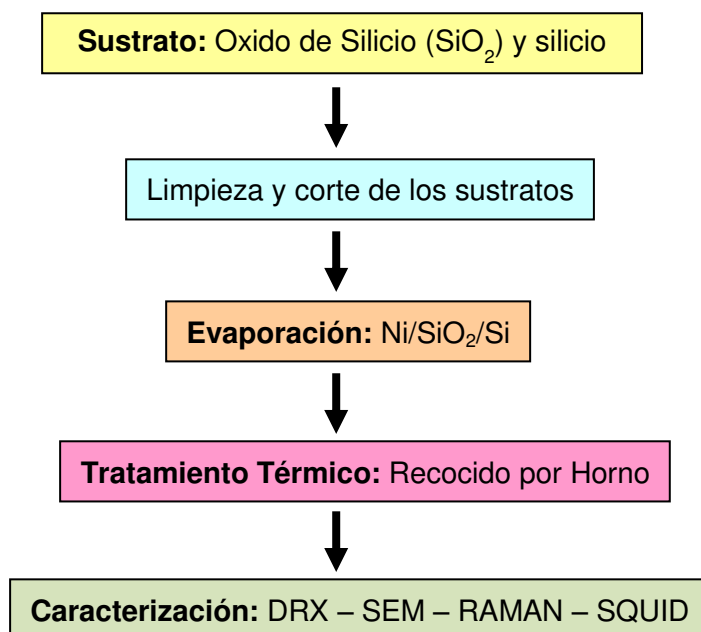


## Capítulo II:

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 Preparación de las Muestras.

La formación de las películas delgadas de Ni fueron realizados por la técnica de evaporación sobre sustratos de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  en donde fueron  $2\ \mu\text{m}$   $\text{SiO}_2$  y  $498\ \mu\text{m}$  de Si, estos sustratos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza para luego depositar el material requerido. En la **figura 2.1** mostramos la secuencia a desarrollar en la parte experimental.



**Figura 2.1:** Diagrama de flujo de la fabricación y caracterización de las muestras.

##### 2.1.1 Limpieza del sustrato.

Para la preparación de las películas delgadas de Ni se utilizó como sustrato al  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  las cuales fueron cortadas uniformemente con dimensiones de  $1 \times 2\ \text{cm}^2$  con una punta de diamante. Limpiar las superficies del sustrato es muy importante debido a la presencia de impurezas que pueden estar adheridas a ellas. El proceso de limpieza debe ser efectivo. Como se muestra en la **figura 2.2**, el sustrato es inicialmente sumergido en acetona para remover toda impureza orgánica presente. Luego se colocó el sustrato sumergido en acetona en un equipo ultrasónico durante 10 minutos, siempre teniendo cuidado que se quiebre el sustrato durante el proceso. Par luego sumergir el sustrato en alcohol isopropílico para remover los residuos de la acetona. Este paso también se realiza colocando el sustrato en el equipo ultrasónico durante 10 minutos. Estos procesos se hicieron temperatura

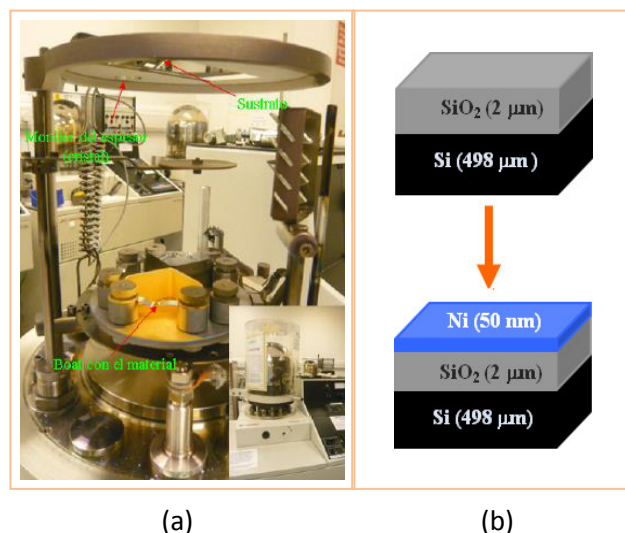
ambiente. Para luego ser secado en un flujo de nitrógeno y deshidratado en un plato caliente 100 °C.



**Figura 2.2:** Ultrasónico, acetona y alcohol isopropílico utilizados

### 2.1.2 Evaporación del Ni.

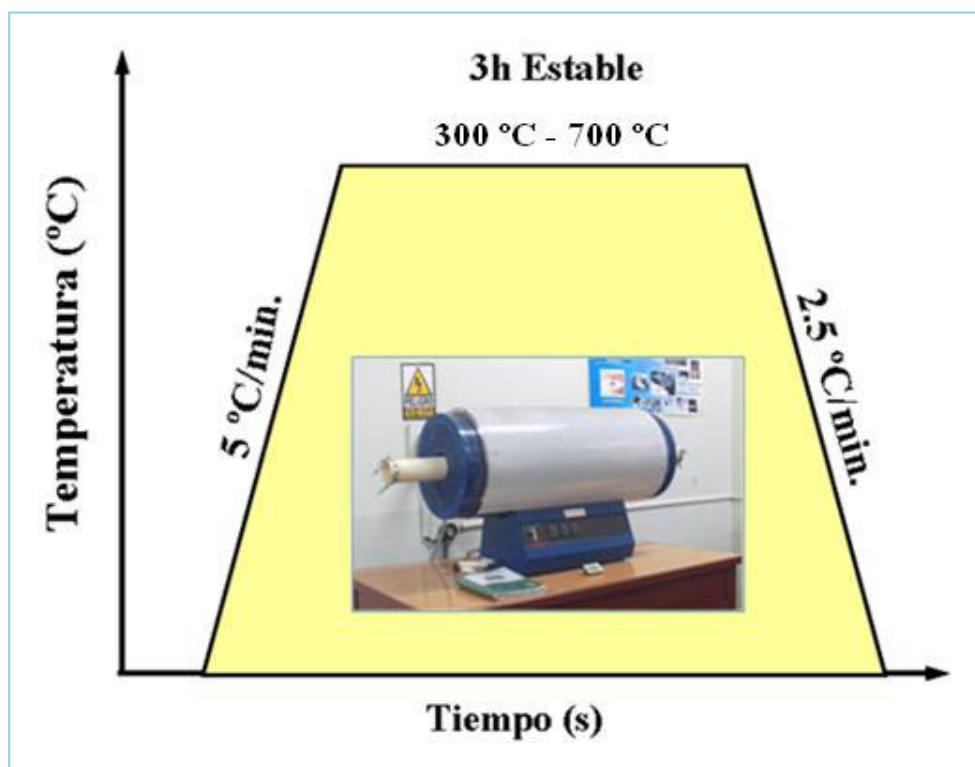
Las películas delgadas de Ni fueron obtenidas usando un evaporador de la marca EDWARDS 306. Pequeñas pastillas de Ni (99.999 % de pureza) fueron colocadas en un crisol de alúmina recubierta a  $10^{-5}$  Pa de presión para luego ser calentadas a altas temperaturas. La condición de vacío que requiere este método de deposición se debe a que de esta manera los átomos y moléculas evaporadas disminuyen sus colisiones entre si antes de alcanzar el sustrato, y a fin de evitar impurezas sobre las películas. El Ni es transportado en forma de vapor a través del vacío generado para luego condensarse en los sustratos localizados a 10 cm de la fuente. La tasa de deposición se mantuvo en 0.1 nm/s, alcanzando un espesor de 50 nm que se mide por un microbalanza de cristal de cuarzo situado a 10 cm por encima de la fuente y al lado de los sustratos. Durante la deposición los sustratos se mantuvieron a temperatura ambiente. En la **figura 2.3** podemos resumir el procedimiento realizado en la evaporación.



**Figura 2.3:** (a) Evaporador y (b) Formación de la película delgada de Ni

## 2.2 Oxidación de las muestras.

Una vez obtenidas las películas delgadas de Ni procedemos aplicar la técnica oxidación termina que resulta prácticamente de bajo costo en comparación a otros métodos que necesitan de alto vacío. La oxidación se obtendrá por medio de tratamientos térmico ex – situ de las películas de Ni. Donde este tipo de óxido puede ser controlado por la temperatura de cocción. Los tratamientos térmicos de las películas se realizaron en un horno tubular (LENTON LTP – PTF Modelo 16/610) en flujo de aire. La **figura 2.4** muestra los cambios de temperatura durante los tratamientos térmicos. Los tratamientos térmicos de las muestras se hicieron a 300, 325, 350, 400 y 700 °C, con un rampa de ascenso de 5 °C/ min. Cuando se alcanzó la temperatura deseada se mantuvo estable 3 horas para permitir la formación adecuada de la oxidación y la difusión libre de los átomos de Ni en la superficie. Luego de eso programamos una rampa de descenso de 2.5 °C/min a fin de minimizar las tensiones inducidas en las películas.



**Figura 2.4:** Diagrama de temperatura vs tiempo que se usaron para los tratamientos térmicos.

## 2.3 Técnicas Experimentales.

Una vez realizados los tratamientos térmicos se sometieron a distintas técnicas experimentales. La formación de las fases y cristalización se analizaron por la técnica de difracción de rayos X (DRX) y Microscopía Raman. La morfología de la superficie se analizó por microscopia electrónica de barrido (SEM). Las propiedades magnéticas de las muestras se estudiaron con un magnetómetro con sensor SQUID.

### 2.3.1 Difracción de Rayos (DRX).

Con el fin de identificar la fase cristalina y las propiedades estructurales de las películas delgadas magnéticas de Níquel, se realizó un estudio de difracción de rayos X de estas películas. Los rayos X tienen una longitud de onda del orden de las distancias interatómico de un material cristalino. Por ese motivo cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre el material, se producen varios picos de difracción más o menos intensos en función del ángulo de incidencia del haz sobre la muestra. En esos picos se verifica todos los átomos que ocupan un determinado plano cristalográfico. Cumpliendo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Dónde:

- $\theta$  : Ángulo de incidencia.
- $\lambda$  : Longitud de onda del haz incidente.
- $d$  : Distancia entre los planos interatómicos.
- $n$  : Numero entero que nos da el orden de difracción.

El tamaño medio de cristalito  $D$  se puede estimar a partir del ancho de pico con la fórmula de Scherrer [33]:

$$D = \frac{0.916 \lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos x del tubo (K-alfa 1 de Cu 1.54060 Å),  $\beta_{hkl}$  es el ancho de altura máxima media de un pico de difracción y  $\theta$  es el ángulo de difracción. Se debe tener en cuenta que estos valores obtenidos son aproximaciones de los valores reales ya que Scherrer considera en su ecuación el análisis de un cristal perfecto [33]

La cristalización de la superficie de las muestras se analizó por la técnica de difracción de rayos-X, (DRX) usando un difractómetro, Bruker AXS Modelo D8 FOCUS. Los datos se

tomaron entre los ángulos  $2\theta = 30^\circ - 60^\circ$  con paso de  $2\theta = 0,02^\circ$  por un lapso de 1 segundo, perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Mayor de San Marcos.



**Figura 2.5:** Difractómetro Bruker AXS Modelo D8 FOCUS (UNMSM).

### **2.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).**

Este equipo es muy importante para investigación en superficies porque nos proporciona imágenes de la morfología de la superficie de las muestras, nos da la medida directa del tamaño de grano, su forma y su extensión de aglomeración. La técnica consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones. Este bombardeo provoca la aparición de diferentes señales que es resultado de la interacción de los electrones con la muestra y son captados por los detectores adecuados. Un MEB contiene tres de los detectores más comunes: el de electrones secundarios, el de electrones retrodispersados y el de rayos-X. La señal más importante es producido por los electrones secundarios (electrones que son arrancados de la muestra) con una energía de excitación de 2 a 5 eV, estos electrones proporcionan una imagen de la morfología superficial de la muestra. La señal de los electrones retrodispersados dan una imagen cualitativa de zonas con distinto número

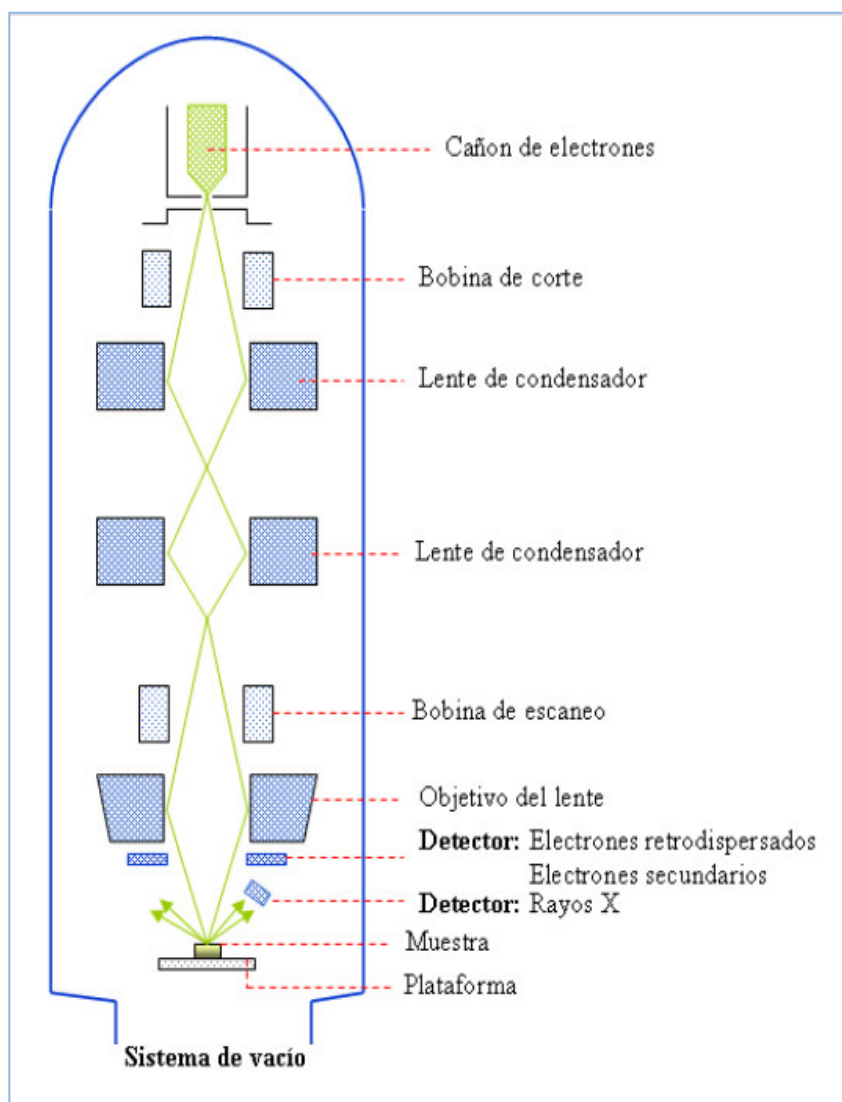
atómico y la señal de rayos-X proporciona espectros acerca de la composición química elemental de la muestra.

En la **figura 2.6** se muestra un esquema de las principales componentes de un equipo de MEB. El cual lleva los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con filamento que actúa como emisor.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y así reducir a un diámetro muy pequeño el haz producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizados sobre la superficie de la muestra.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.
- Sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores en forma de imágenes en un monitor PC.

La preparación de las muestras es sencilla para MEB la muestra tiene que estar seca y además tiene que ser conductora como los metales, pero si fuera un material no conductor (aislante) entonces se tiene que cubrir con un material conductor como el oro y el carbón.

El análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido modelo PHILIPS – XL 30 del Laboratorio de Cavendish de la Universidad de Cambridge. Algunas películas fueron rayadas con una aguja para revelar parte del sustrato.



**Figura 2.6:** Diagrama esquemático de los componentes del MEB

### 2.3.3 Microscopia Raman.

El efecto Raman fue predicho por Brillouin en 1922 basándose en la teoría y seis años más tarde fue observado por Raman y Krishnan en el laboratorio. Sin embargo, la espectroscopia Raman no fue ampliamente explotada hasta la década del 60, con el surgimiento del láser. Actualmente, su aplicación se ha convertido en un procedimiento típico para el análisis de materiales y su uso se ha extendido a ramas diversas entre las que destacan particularmente la geología y la medicina.

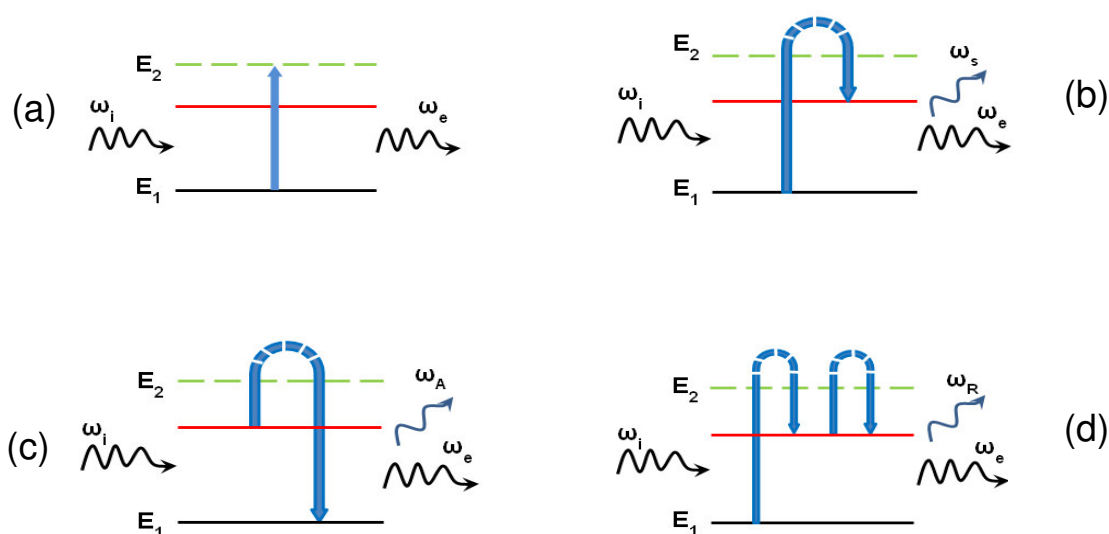
#### Efecto Raman

El efecto Raman es un fenómeno inelástico de dispersión de luz en torno de la frecuencia de una luz monocromática incidente que ilumina una muestra con una frecuencia  $\omega_0$  dando información de los cambios de la muestra al pasar a otra frecuencia  $\omega_1$ . La diferencia de

frecuencias ( $\omega_0 - \omega_1$ ) puede ser positiva o negativa, generalmente se llama la frecuencia Raman o Raman Shift. El efecto Raman se produce cuando la luz incidente excita las moléculas de la muestra que posteriormente dispersa la luz. La mayor parte de la luz dispersada se encuentra en la misma longitud de onda que la luz incidente (dispersión elástica o Rayleigh). Sin embargo una pequeña parte de la radiación dispersada puede tener una longitud de onda diferente. Esta luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman. Este cambio en la frecuencia y la diferencia en la energía corresponden en un cambio en la energía vibracional de la molécula. La diferencia de energías entre el fotón incidente y el fotón dispersado es igual a la energía de vibración de la molécula que sufre la dispersión.

A diferencia de la espectroscopia de absorción en este caso no es necesario que la radiación incidente sea resonante con el medio, es decir que su energía coincida con alguna diferencia de energía entre los niveles del mismo. Si esto ocurre por añadidura el fenómeno de dispersión es resonante y se denomina espectroscopia Raman resonante.

En el proceso de absorción la energía de la radiación incidente debe coincidir con la diferencia de energías entre los niveles de la muestra (Figura 2.7 (a)). La radiación que emerge de la muestra conserva la frecuencia pero disminuye su amplitud debido que parte de su energía se transfiere a la muestra. En las figuras 2.7 (b) y (c) se aprecian los procesos de dispersión Raman (inelástico) Stokes cuando se pierde energía y anti – Stokes cuando se gana energía en el proceso. Por último la dispersión Rayleigh (Figura 2.7 (d)) la muestra conserva su estado, pero la trayectoria de parte de la luz varía, aunque sin modificar su frecuencia como en un proceso similar al choque elástico.



**Figura 2.7:** Representación entre los niveles de energía de a) adsorción, b) dispersión Raman Stokes, c) dispersión Raman anti – Stokes y d) dispersión Rayleigh.



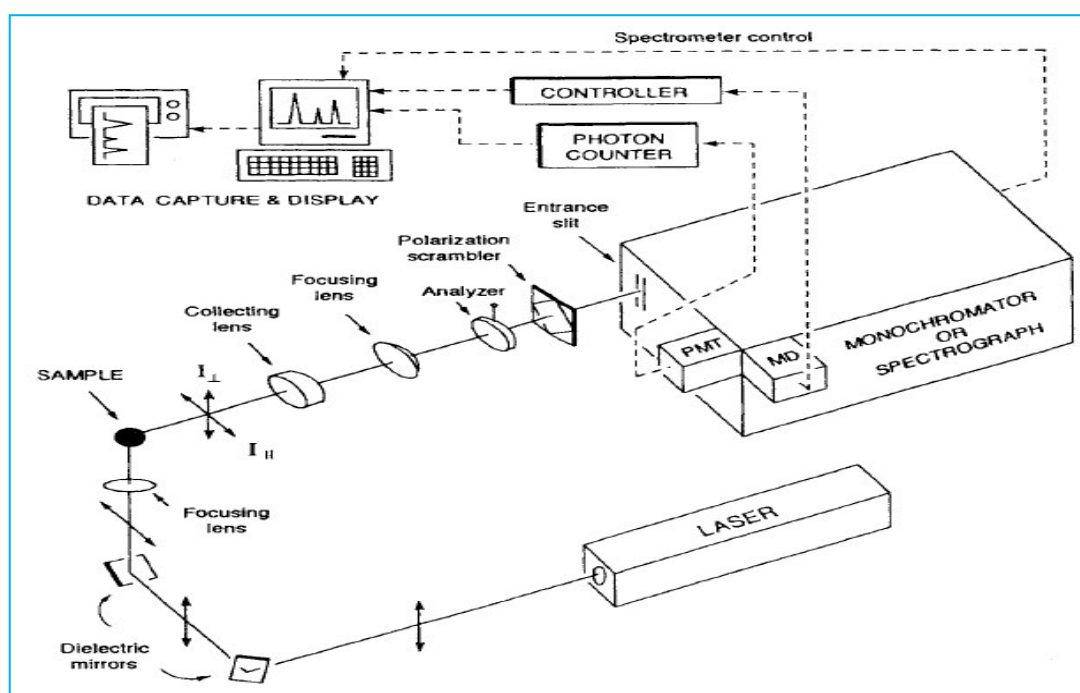
## ESPECTRÓMETRO RAMAN

En todo espectrómetro Raman existen dos partes que son los más importantes, como podemos observar en la figura 2.8.

- **Fuente de radiación monocromática (Laser):**

Los láseres de gas más utilizados son los de He – Ne (632.8 nm de color rojo),  $\text{Ar}^+$  (488 nm de color azul y 514.5 de color verde) y  $\text{Kr}^+$  (647 nm de color rojo). De los láseres sólidos el más utilizado es el Neodimio, su línea principal está alrededor de 1064 nm en la región del infrarrojo cercano, mediante el empleo de dobladores y triplicadores de frecuencia se obtienen líneas laser visible o en el UV.

La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia del dipolo oscilante inducido (que es próxima a la de la radiación incidente). Por consiguiente, la frecuencia, junto con la potencia del láser es un factor a tener muy en cuenta. Pero no se debe descuidar otros factores como: fluorescencia, descomposición térmica de la muestra, etc. Si no hay problema con la fluorescencia se recomienda el uso de los láseres azul y verde. Es más, con los nuevos detectores, con filtros interferenciales, también con el uso de la microscopía, etc, la cuestión de la potencia del láser no tiene ya tanta importancia. Con unos pocos mW o alguna decena de mW se pueden obtener muy buenos espectros Raman.



**Figura 2.8:** Diagrama de las componentes en un espectrómetro Raman (Ref. [27]).

- **Detectores**

Los detectores monocanales o tubos fotomultiplicadores (PMT) que poseen un único elemento de detección. Constan fundamentalmente de dos partes: un cátodo fotoemisor y un multiplicador de electrones. El rango de respuesta del PMT va desde 180 nm – 1100 nm (en sistemas modernos llega hasta los 1500 nm).

Los detectores multicanales son detectores de estado sólido basado en la tecnología chip del silicio. Hay de dos tipos: Los lineales (PDA) y bidimensionales (Charge Couple Device - CCD). Los PDA tienen un formato lineal, con un tamaño del elemento fotosensible, el pixel, igual a  $25 \times 2500 \mu\text{m}^2$  pudiendo tener bloques de 128, 256, 512 y 1024 pixeles. Los CCD están hechos de pixeles de  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ , en un número que va desde  $5 \times 10^4$  hasta 106 pixeles, dispuestos en una distribución rectangular. Los CCD poseen una sensibilidad similar a las de los PMT, pero además de su capacidad de detección multicanal no se dañan por la exposición a un exceso de luz.

El equipo usado para las mediciones de las películas de Ni sobre sustrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  fue un espectrómetro Renishaw inVia micro-Raman del Laboratorio Cavendish y las mediciones se hicieron a una longitud de onda de 458 nm, usando un microscopio óptico equipado con 100x objetivo, correspondiente a un punto laser  $\sim 1 \mu\text{m}$  y 2400 líneas / mm rejilla. La potencia en la muestra se mantiene por debajo de  $100 \mu\text{W}$  para evitar posibles efectos de calentamiento. Debido al hecho de ser una técnica no destructiva no se necesitó ningún tratamiento previo a las muestras. Las mediciones fueron tomadas a condiciones normales de presión y temperatura. El montaje óptico (figura 2.8) consistió en las siguientes partes:

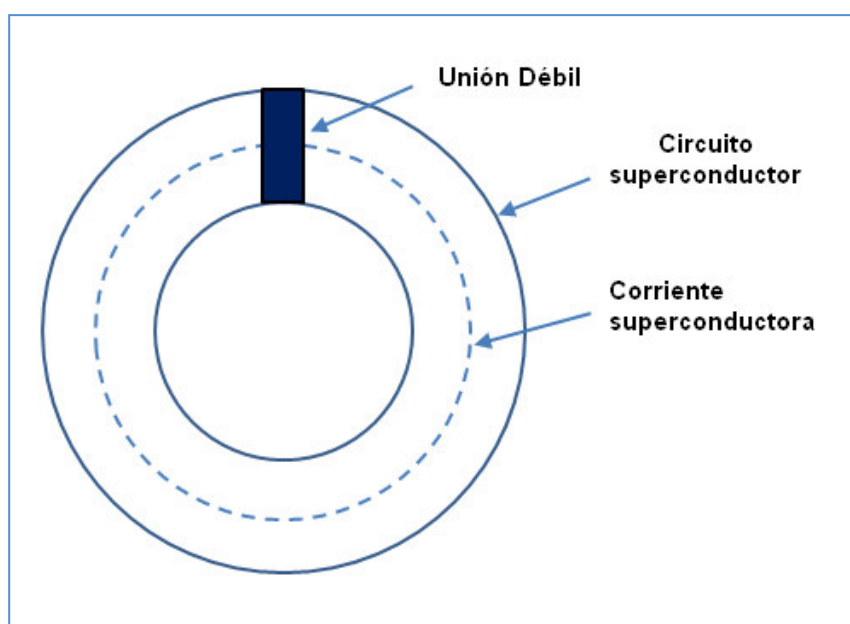
- Portamuestras con grados de libertad X – Y y rotación bajo el microscopio.
- Fuente de laser con una longitud de onda de 458 nm para la excitación Raman.
- Óptica colectora de fotones Raman dispersados.
- Monocromador para separar las señales Raman en sus longitudes de onda constituyentes.
- Un detector CCD enfriado a la temperatura de nitrógeno líquido.
- Un sistema computarizado para hacer óptimo el uso de los fotones colectados y para el almacenaje y procesamiento del espectro.

### 2.3.4 MAGNETÓMETRO CON SENSOR SQUID.

El magnetómetro con sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) es un detector de flujo de alta sensibilidad basado en la cuantización del flujo del campo magnético que atraviesa una espira superconductora y en el efecto Josephson (ver figura 2.9). Con este dispositivo es posible detectar campos magnéticos del orden de hasta  $10^{-14}$  T.

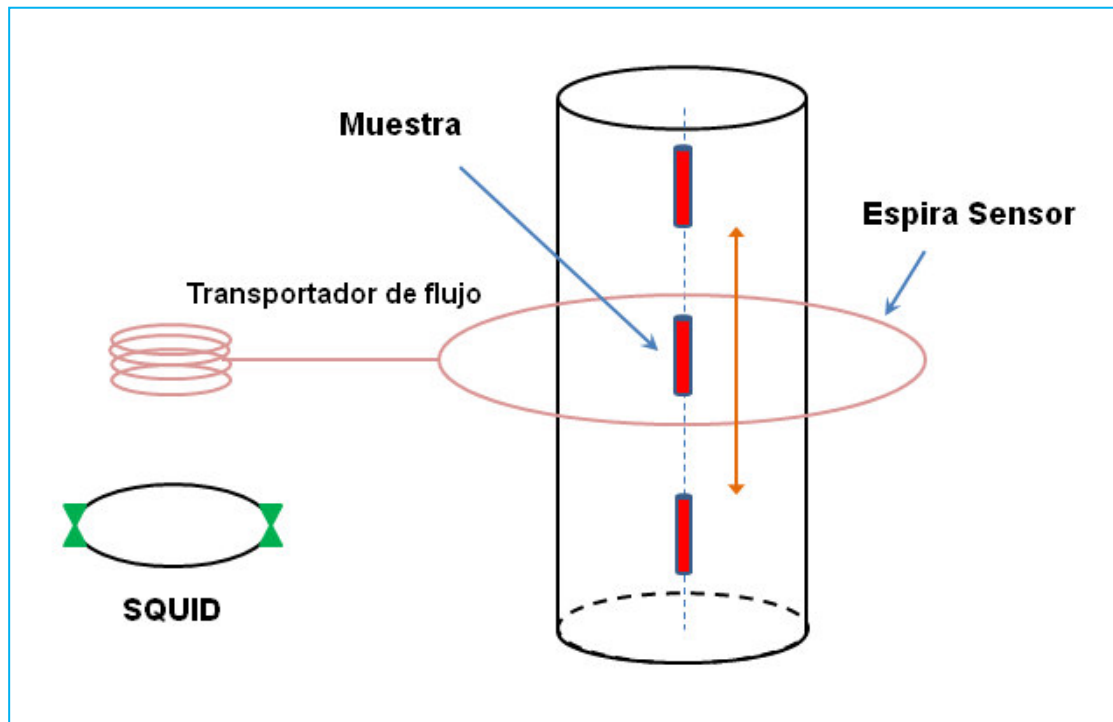
El equipo usado es un MPMS (Magnetic Properties Measurement System) de la firma Quantum Design posee una excelente sensibilidad además de un campo uniforme, repetición, exactitud y confiabilidad, los modelos de los MPMS trabajan con un rango de  $\pm 1$  a  $\pm 7$  T.

La unión débil o unión Josephson permite que el flujo atrapado en el anillo cambie en cantidades discretas bajo la acción de un campo externo, esto no cambiaría si todo el anillo fuera superconductora. La presencia de la unión no superconductora restringe la supercorriente a un valor menor a  $10^{-5}$  A. En estas condiciones la supercorriente intenta oponerse a la entrada del flujo adicional pero estando limitada por la unión débil no puede conseguirlo completamente y se vuelve una función periódica de flujo aplicado. Si el flujo magnético es aplicado aparecerán corrientes que circulan por el anillo debido a la cuantización del flujo, luego estas corrientes son convertidas en voltaje sobre las uniones Josephson. El SQUID DC es un convertidor de flujo magnético a voltaje y su voltaje de salida es una función periódica del flujo aplicado.



**Figura 2.9:** Esquema de salida de voltaje en un sensor SQUID

Una medida común de la magnetización con un SQUID consiste en mover una muestra dentro de una bobina sensora causando un cambio de flujo a través de la bobina. La corriente producida por este flujo ( $\Delta\Phi$ ), es pasado luego a una bobina de muchas vueltas localizada a su lado como se muestra en la figura 2.10, donde es amplificada por el número de vueltas de la segunda bobina.



**Figura 2.10:** Esquema de medida por el sensor SQUID.

El anillo de SQUID Donde  $\mu$  es el momento magnético.

Los datos se recogen en diferentes campos magnéticos (aplicadas paralelamente y perpendicularmente a los sustratos) en el intervalo de -5 a +5 kOe y a una temperatura de 50 K. El MPMS – SQUID XL perteneciente al laboratorio de Cavendish de la Universidad de Cambridge (UK), el cual podemos observar en la figura 2.11.

con sus uniones Josephson detecta este cambio de flujo. El cambio de flujo provee el momento magnético dado por la expresión:

$$4\pi\mu = \Delta\Phi$$



**Figura 2.11:** Equipo MPMS – XL perteneciente al laboratorio de Cavendish de la Universidad de Cambridge.

# Capítulo III

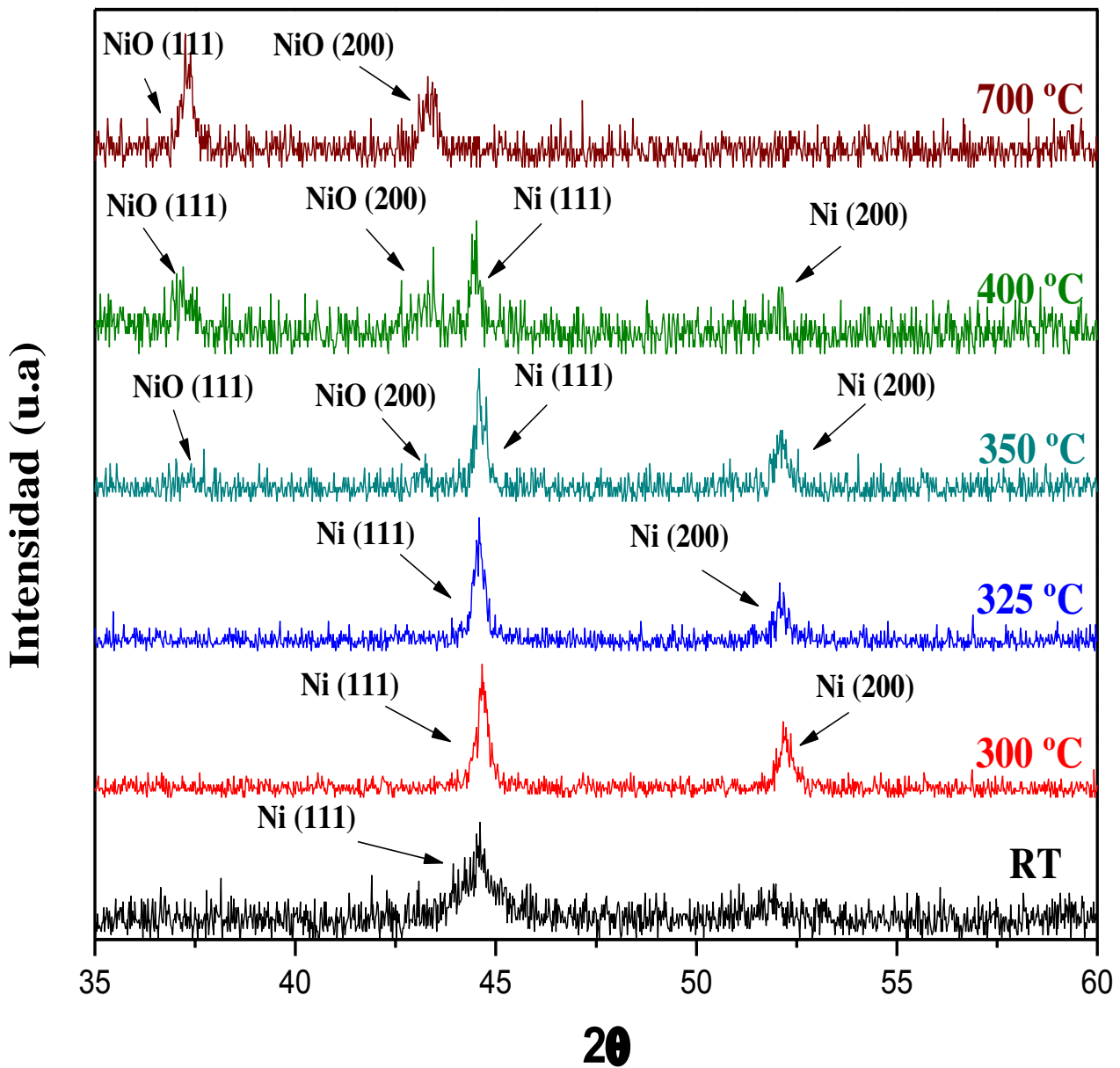
## Análisis y discusión de resultados

### 3.1 Cristalización, formación de Fases y Tamaño de grano.

Luego de los tratamientos térmicos las muestras fueron sometidas a distintas técnicas experimentales. En la **figura 3.1** se muestra los patrones de difracción de rayos-X de las muestras antes y después de los tratamientos térmicos, observamos que el níquel no reacciona con el sustrato para formar siliciuro de níquel el cual no se detecta por rayos-X durante la deposición o recocido de las películas. Después de la deposición el patrón de difracción de la película sin tratamiento térmico muestra dos picos principales de difracción a  $44.6^\circ$  y  $52.1^\circ$  correspondientes a los índices de Miller (111) y (200) del níquel (Tarjeta PDF -2 70 – 989 [28]) teniendo una estructura cubica de grupo espacial Fm3m. Esto implica que luego de la deposición los átomos de Ni alcanzan al sustrato con la suficiente energía térmica para formar una capa cristalina de Ni. A pesar que los metales como el Ni se oxidan con el contacto del aire del ambiente, picos de óxido no son detectados por la técnica de difracción de rayos-X. En los recocidos de  $300^\circ\text{C}$  y  $325^\circ\text{C}$  durante 3 horas mejora la orientación de los cristallitos a lo largo de los planos (111) y (200) que es reflejado en los picos intensos. Luego de ser recocidos a temperaturas más altas se detecta la formación de óxido. A  $350^\circ\text{C}$  se observa dos pequeños picos alrededor  $37.4^\circ$  y  $43.2^\circ$  con índices de Miller (111) y (200) del NiO (Tarjeta PDF – 2 47 – 1049 [28]) con estructura cubica tipo NaCl. Esto indica que junto con la mejora de la cristalización, el recocido a esta temperatura promueve la unión de Ni – O. A  $400^\circ\text{C}$  las intensidades de los picos del NiO crecen, mientras que las de Ni tienden a disminuir. En recocidos a temperaturas más altas como  $700^\circ\text{C}$  se obtiene una oxidación completa.

Notamos que la intensidad del pico (111) del NiO es mayor que el de (200) lo que indica que las películas NiO crecen preferencialmente texturadas a lo largo de la dirección (111) en lugar del (200). Un resultado similar es reportado en la literatura por Mohanty et al [29], él oxida una película fina de Ni a  $500^\circ\text{C}$ , aunque ellos no hallan proporcionado información estructural de la película delgada de Ni antes de la oxidación. En contraste en el caso de dispersar aleatoriamente nanopartículas [30] y nano - cables de NiO [31] los patrones de difracción muestran que la intensidad del pico (200) es mayor como es de esperar en la base de datos del “Powder Diffraction File”. Este también es el caso para NiO depositado sobre un sustrato de vidrio amorfo [9,32,33,34]. Sin embargo en nuestro caso el NiO no se ha depositado directamente sobre el sustrato amorfo, pero crece en el recocido de Ni (111).

También se reportó por Okazawa [35] que el NiO (111) crece epitaxialmente sobre la superficie del Ni (111).



**Figura 3.1:** Patrones de Difracción de las películas de Ni tratadas térmicamente a distintas temperaturas.

Una vez analizados los patrones de difracción extraemos datos importantes como los índices (hkl), posiciones de ángulos y tamaño de grano de los cristalitos en cual es mostrado en la tabla II. Como discutimos anteriormente las intensidades de los picos aumentan cuando la temperatura de recocido aumenta. Por ejemplo a 300 °C la anchura a media altura del pico de difracción es grande en comparación con el recocido a 350 °C. Esto nos quiere decir que la mejora de la cristalización es debido al crecimiento de los cristalitos de Ni. A partir de esta tabla el tamaño medio del cristalito de la muestra sin tratamiento térmico es de  $8 \pm 2$  nm para luego aumenta a un tamaño de  $36 \pm 2$  nm para el recocido de 400 °C. Sin embargo es difícil de determinar el tamaño de los cristalitos del NiO debido al ruido de fondo. Hacemos una estimación aproximada por la ecuación de scherrer para el recocido de 400 °C obteniendo un tamaño promedio de cristalito de  $20 \pm 3$  nm para luego aumentar  $25 \pm 2$  nm para una temperatura de recocido de 700 °C.

Temperatura (°C)	Fase	(hkl)	2 $\theta$	Tamaño (nm)
RT	Ni	(111)	44.60	$8 \pm 2$
		(200)	51.98	$8 \pm 2$
300	Ni	(111)	44.66	$34 \pm 2$
		(200)	52.16	$34 \pm 2$
325	Ni	(111)	44.58	$34 \pm 2$
		(200)	52.08	$34 \pm 2$
350	Ni	(111)	44.58	$36 \pm 2$
		(200)	52.12	$36 \pm 2$
	NiO	(111)	37.40	—
		(200)	43.20	—
400	Ni	(111)	44.52	$36 \pm 2$
		(200)	52.12	—
	NiO	(111)	37.4	$20 \pm 3$
		(200)	43.2	—
700	NiO	(111)	37.4	$25 \pm 2$
		(200)	43.2	—

**Tabla I:** Formación de fases, índices de Miller (hkl), posiciones angulares y tamaños de grano que se obtuvieron en el patrón de difracción.

La cristalización mejora con la temperatura de recocido de la temperatura de recocido, así como también aumenta el tamaño de los cristalitos. A la temperatura de 350 °C se detecta la presencia de NiO en las películas de Ni. A un recocido de 700 °C la película delgada de Ni está totalmente oxidada.

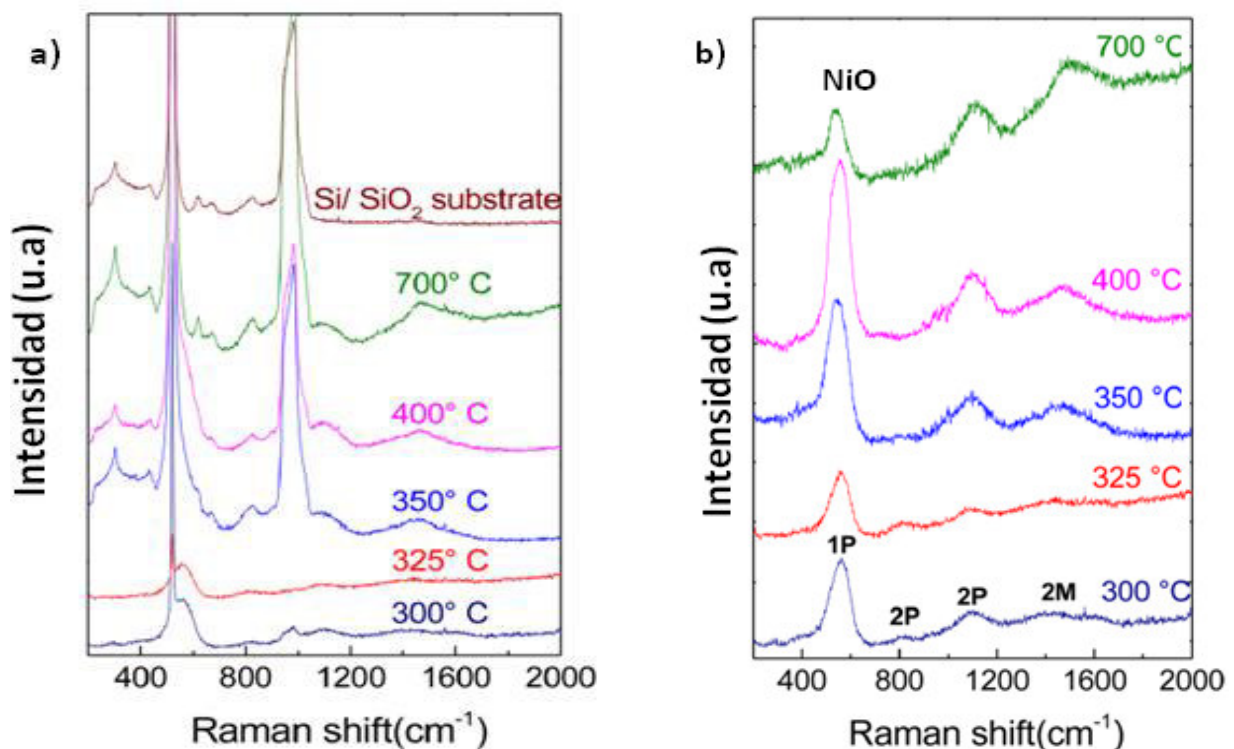


En la **figura 3.2** se presenta los espectros Raman de las películas delgadas de Ni recocidas distintas temperaturas. Inicialmente en la figura 3.2(a) se muestra representada los espectros Raman de cada recocido y también un espectro de referencia para conocer la relación de Si/SiO<sub>2</sub> del sustrato. El pico a 521 cm<sup>-1</sup> es el primer orden Raman del Si, mientras que los picos característicos más débiles están en 300, 433, 620, 670 y 825 cm<sup>-1</sup>, así como la banda más prominente en 1100 cm<sup>-1</sup>, se deben a la orden superior Raman en procesos de dispersión [36]. Los espectros raman de las muestras recocidas y el espectro de referencia del sustrato Si/SiO<sub>2</sub> se adquirieron utilizando el mismo tiempo de exposición y utilizando la misma potencia del láser incidente. Una vez obtenido los espectros normalizamos el pico de primer orden del Si en el espectro de referencia Si/SiO<sub>2</sub> a la intensidad del pico del Si en los espectros de las películas de Ni recocidas, para luego hacer una resta punto a punto entre el espectro de referencia normalizado y los espectros de las películas de Ni, como se muestra en la figura 3.2 (b). Para todas las muestras observamos bandas Raman de NiO desde la región espectral por encima de 400 cm<sup>-1</sup>. Los picos Raman por debajo de 1200 cm<sup>-1</sup> mostrado en la figura 3.2 (b) se deben al primer y segundo orden de la dispersión Raman de NiO [37,38] mientras que la banda por encima de 1200 cm<sup>-1</sup> se origina a partir de 2 magnones de NiO [37,38]. Los Magnones son excitaciones cuantizadas de ondas de spin de electrones producido en materiales magnéticos ordenados [39]. Una dispersión de la luz inelástica con magnones puede ocurrir en los materiales magnéticos debido al acoplamiento spin – orbita [39]. Ahora la dispersión por dos magnones sucede cuando el láser entrante provoca una excitación de pares de las fluctuaciones de spin [39,40] y posteriormente emitiendo un fonon dispersado. La banda 570 cm<sup>-1</sup> se asigna al primer fonon de primer orden (1P) modo LO del NiO, mientras que las bandas a 730 cm<sup>-1</sup> y 1090 cm<sup>-1</sup> corresponden segundo orden de dos fonones (2P) modos respectivamente 2TO Y 2LO [37,38]. De acuerdo a análisis de grupo [38] el primer orden de la banda raman observado deriva de imperfecciones de ruptura de simetría, tales como defectos, es decir, las vacantes de Ni o deformación de la red cristalina, por tanto su anchura a media altura se puede utilizar como una indicación de la presencia de defectos en las muestras de NiO [41].

La banda Raman a 1490 cm<sup>-1</sup> se atribuye a 2 magnon (2M) y puede utilizar en combinación con la banda raman de primer orden para controlar la cantidad de deformación de defectos inducidos ya que su anchura a media altura experimenta un ensanchamiento en la presencia de desorden o defectos.

Los espectro Raman confirma la presencia de NiO para todas la temperaturas de recocido, aunque usando la técnica de DRX podíamos detectar la presencia de NiO solo después del recocido 350 °C (véase la **figura 3.1**). Ahora vamos a discutir con más detalle, el crecimiento del NiO comienza a partir de la superficie de la película de Ni y aumenta tanto lateralmente como en profundidad mientras el Ni se va consumiendo, de acuerdo a nuestros espectros raman la detección de NiO ya es detectado en el recocido de 300 °C y 325 °C donde la contribución de NiO surge principalmente en la superficie y no puede ser detectado por la técnica de DRX.

De acuerdo a la relación de intensidad entre el primer orden de un fonon con banda (1P) en  $570\text{ cm}^{-1}$  y la de segundo orden de dos fonones con banda (2P) a  $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $I(1P)/I(2P)$  disminuye con el aumento de la temperatura de recocido. Esto es similar a los que se reporta para partículas nanometricas NiO [42] donde  $I(1P)/I(2P)$  fue encontrado al disminuir con el aumento del tamaño de las nanoparticulas. Esto nos indica que en nuestras muestras los granos de NiO crecen con el aumento de temperatura de recocido. La anchura a media altura de los espectros raman no presenta un ensanchamiento significativo como una función de la temperatura, lo que indica que el tratamiento térmico no induce ningún tipo de degradación de la calidad del NiO resultante y la cristalinidad se conserva, como también se observa por DRX.



**Figura 3.2:** (a) Espectros Raman a distintas temperaturas de recocido incluido el sustrato Si/SiO<sub>2</sub>. (b) Espectros Raman luego de sustraer el sustrato.

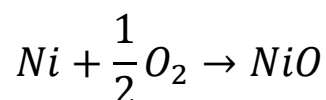
### 3.2 Proceso de Oxidación.

La cinética de oxidación depende de muchos factores, tales como temperatura, presión del oxígeno, tiempo de recocido, etc. Por tanto no podemos resolverlo únicamente por las técnicas utilizadas. En este trabajo el recocido se lleva a cabo en el aire, así la presión del oxígeno puede considerarse como constante. Teniendo en cuenta que la oxidación se inicia inmediatamente después de la evaporación como un proceso lento y natural, debido a la exposición del Ni al aire. Esto fue confirmado previamente en la referencia [43] espectroscopia de electrones auger y mediciones de resistencia de contacto de las películas de Ni expuestas a un ambiente de aire en el laboratorio, donde se observó un espesor del óxido que no excedió los 10 Å.

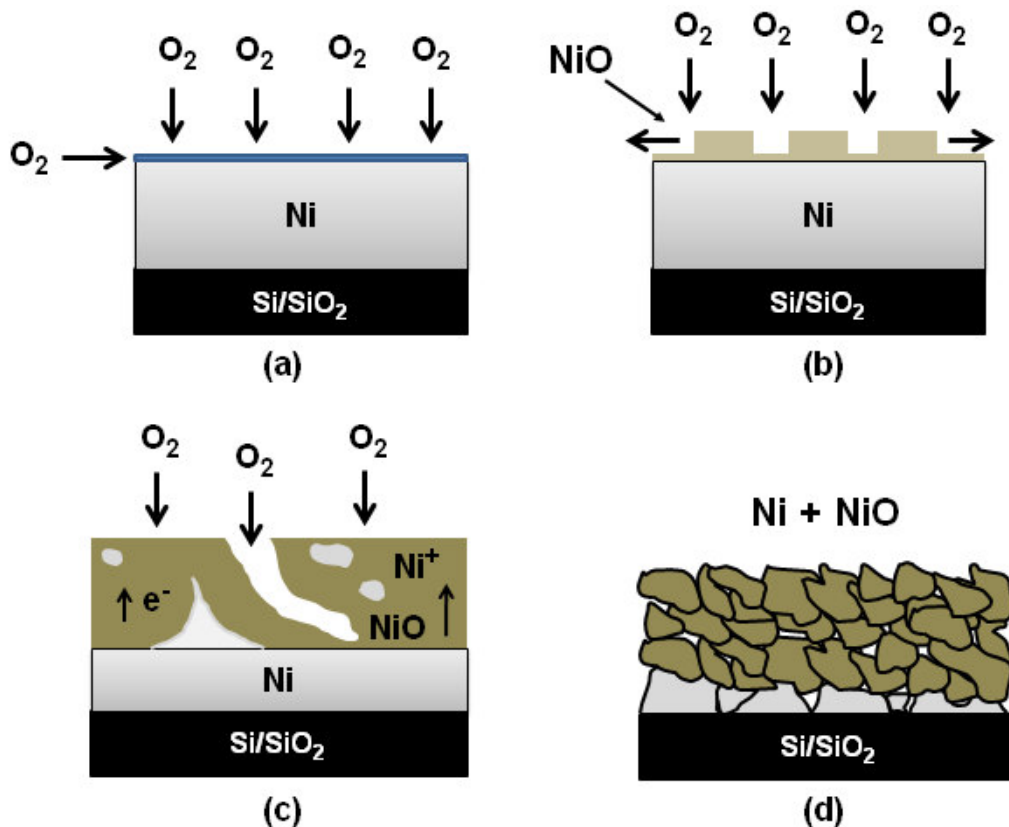
El mecanismo de oxidación posible se representa en la figura 3.3. Similar a la oxidación de los metales comunes la oxidación del Ni debe ocurrir por transferencia de electrones a través de la interface para formar una monocapa de iones de oxígeno que son adsorbidos en la superficie, junto con la difusión de aniones de oxígeno en la película metálica [44,45].

Los aniones de oxígeno son adsorbidos inicialmente para formar una capa de óxido delgada sobre la superficie de Ni, figura 3.3 (a). Durante las etapas iniciales de recocido los átomos de Ni se redistribuyen a sitios preferidos e interactúan con la atmósfera. Además los sitios de nucleación de NiO aparecerán en la superficie y se expandirán lateralmente como mostramos en la figura 3.3 (b). Estos sitios de nucleación preferidos son justamente defectos estructurales, tales como límites de grano, dislocaciones o impurezas.

El recocido por encima de 350 °C acelera el crecimiento de la película de óxido por la difusión de los cationes de Ni. La reacción puede ser térmicamente controlada con la siguiente fórmula:



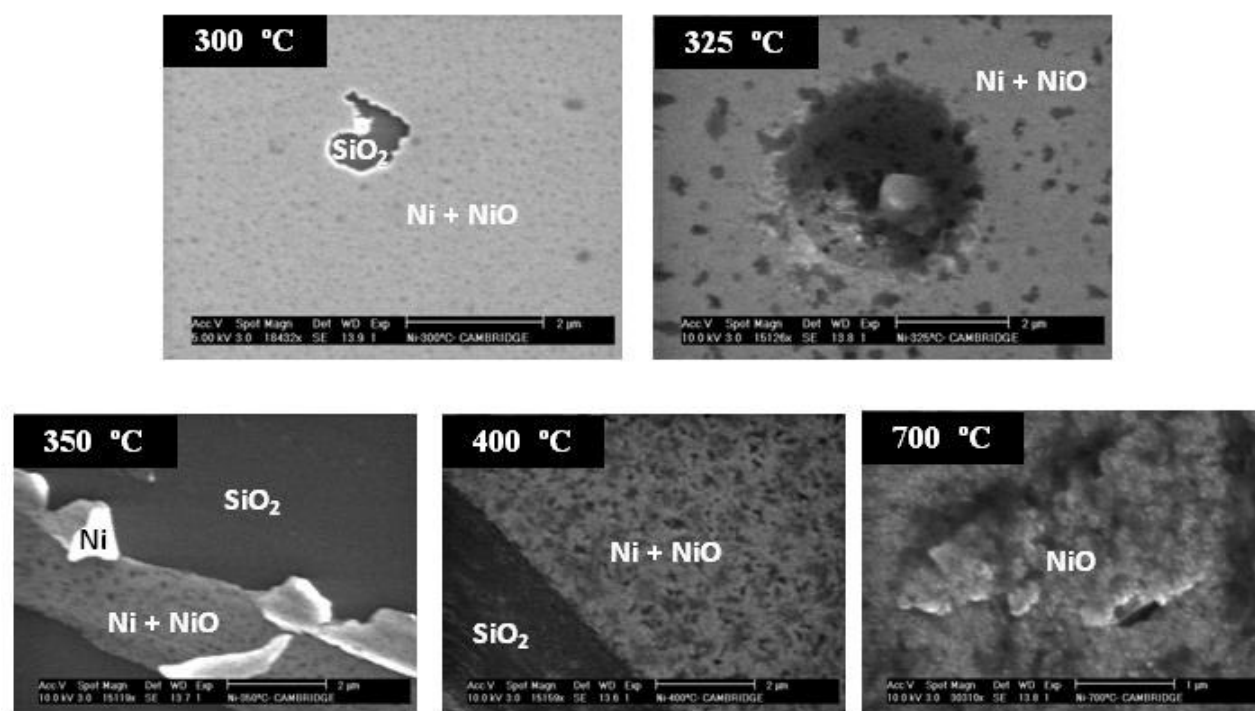
Además el oxígeno puede penetrar a través de la capa de NiO por las grietas y micro – canales, que pueden ser promovidas por la difusión del metal a temperaturas más altas [figura 3.3 (c)]. Como notamos la velocidad de oxidación depende de la temperatura de recocido. Por ejemplo, la coexistencia de Ni/NiO como se detecta en el análisis de difracción de rayos X ya discutido anteriormente. La oxidación térmica también afecta a la morfología de la película porque lo que es granular, como se discutirá más adelante. Dependiendo de la temperatura de recocido podemos obtener una oxidación parcial o completa de las películas de Ni [figura 3.3 (d)]. Por tanto en nuestras condiciones la oxidación completa de las películas delgadas de Ni se obtiene a altas temperaturas, tales como 700 °C.



**Figura 3.3:** Esquema del proceso de oxidación de las películas de Ni.

### 3.2 Morfología Superficial.

Las microfotografías SEM de las películas de Ni obtenidas después de efectuados los tratamientos térmicos se muestran en la **figura 3.4**. Partes de las superficies fueron rasguñadas con un alfiler a fin de revelar el sustrato de SiO<sub>2</sub> así poder hacer un contraste con las películas de Ni. En el recocido de 300 °C una superficie rugosa cubre el sustrato, junto con unos pequeños agujeros formados debido a la difusión del Ni en la superficie. Después en el recocido de 325 °C los poros aumentan de tamaño pero la densidad disminuye, también observamos en la parte central lo que podría ser una impureza. Esto implica que la difusión del Ni sobre la superficie es promovido por el aumento de la temperatura de recocido. La muestra recocida a 350 °C muestra una superficie rugosa y porosa con una superficie de SiO<sub>2</sub> expuesta, como se muestra en la **figura 3.4** partes peladas de la película de óxido revelan una capa interior que consiste en Ni que no ha reaccionado. La rugosidad de la capa interior de Ni es menor en comparación con la superficie exterior lo que indica que la oxidación tiene lugar desde la superficie hasta la parte interior de la película, como se esperaba [45].



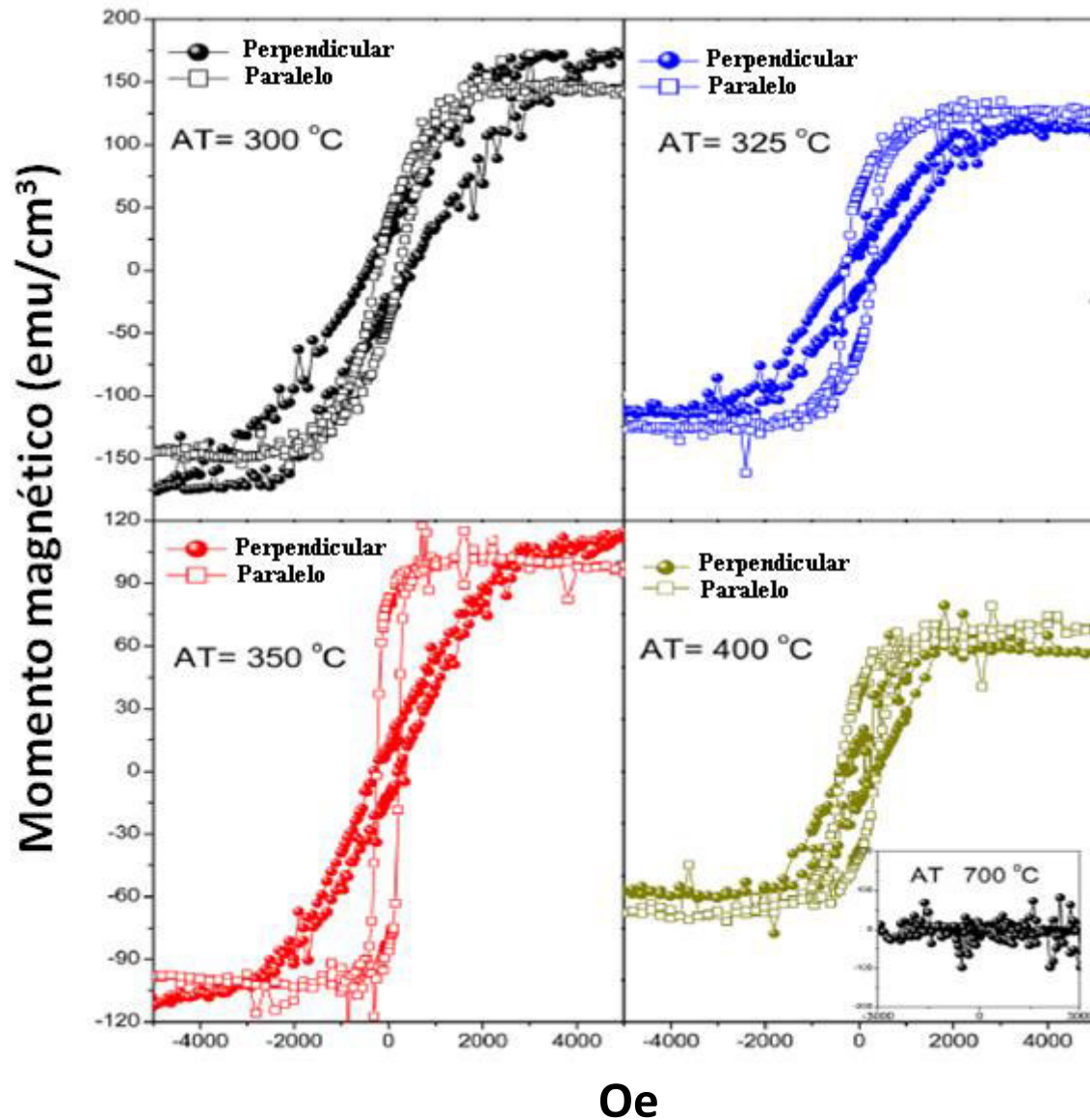
**Figura 3.4:** imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido a distintas temperaturas de recocido.

### 3.2 Propiedades Magnéticas.

En la **figura 3.5** reportamos la dependencia de  $M(H)$  de las películas de Ni recocidas a distintas temperaturas en donde fueron sometido a un campo magnético externo paralelo y perpendicular al plano del sustrato a una temperatura de 50 K. Las curvas de histéresis nos indican una presencia de ferromagnetismo [46]. También observamos que las curvas de histéresis con campo aplicado paralela al plano alcanza la saturación más fácilmente que los obtenidos con el campo aplicado perpendicularmente, revelando así que la dirección preferida de la magnetización que esta paralela al plano [46].

Las informaciones magnéticas obtenidas a partir de las curvas de histéresis se resumen en la tabla III. Según los datos las magnetización de saturación ( $M_s$ ) y el campo magnético de saturación ( $H_s$ ) disminuye a medida que aumenta la temperatura de recocido. Este comportamiento se debe a la disminución de la cantidad de Ni puro ya que se está consumiendo en el proceso de oxidación provocado por la temperatura de recocido, así aumenta la cantidad de NiO que contiene dominios anti – ferromagnéticos, lo que requiere

de un mayor campo externo para llegar a la saturación. Por otro lado la magnetización remanente (MR) aumenta inicialmente con la temperatura de recocido cuando se mide paralela al plano.



**Figura 3.5:** Ciclo de Histéresis a 50 K para cada recocido con campo magnético aplicado perpendicularmente y paralelamente al sustrato.

Esta tendencia no sigue para la muestra recocida a 400 °C que contienen un número menor de spines ferromagnéticos ordenados debido a la cantidad más alta de NiO. Del mismo modo la relación MR/Ms detecta cuando el campo aplicado es paralelo al plano se incrementa con la temperatura de recocido. Esto se relaciona con la presencia del NiO anti –

ferromagnético [46], lo que dificulta la reorientación de los momentos ferromagnéticos de las películas de Ni por la interacción de intercambio [47], que a su vez contribuye al aumento de la remanencia y campo coercitivo. Como se mencionó anteriormente la muestra recocida a 350 °C tiene las mayores cristalitas de Ni por tanto la más alta orden estructural y la anisotropía magnética. Este último está indicado por el eje difícil pronunciado perpendicular al plano podemos contrastar un eje fácil paralelo al plano en las curvas de histéresis y un gran valor  $M_R/M_S$ . Debido a la coexistencia de Ni y NiO en las muestras se espera que los efectos de la interacción de intercambio. De hecho los ciclos de histéresis de las muestras a 325, 350 y 400 °C cuya las interfaces de Ni y NiO son más predominantes, presentan la mayor diferencia entre el positivo y negativo de los valores del campo coercitivo que surgen debido a la interacción de intercambio (véase tabla III). Para el recocido de 700 °C muestra señales aleatorias sin la formación de histéresis se observan cuando se mide ya sea paralela o perpendicular al plano, revelando el consumo total del Ni ferromagnético.

**Tabla II:** Los valores medidos de la magnetización de saturación ( $M_S$ ), magnetización remanente ( $M_R$ ), campo magnético de saturación ( $H_S$ ), y campos coercitivos ( $H_C$ ) extraído de las mediciones magnéticas ( 50 K) de películas delgadas de níquel siguientes recocido a 300, 325, 350, y 400 °C.

T (°C)	Dirección	$M_S$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$M_R$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$M_R/M_S$	$H_S$ (Oe)	$H_{C(+)}(Oe)$	$H_{C(-)}(Oe)$	$ H_{C(+)}  -  H_{C(-)} $ (Oe)
300	Paralelo	355 ± 62	95 ± 16	0.27 ± 0.09	2000 ± 10	230 ± 5	-230 ± 5	0
	Perpendicular	300 ± 52	74 ± 13	0.24 ± 0.08	4000 ± 10	380 ± 5	-395 ± 5	15 ± 10
325	Paralelo	270 ± 30	140 ± 10	0.52 ± 0.09	1900 ± 10	282 ± 5	-300 ± 5	-18 ± 10
	Perpendicular	255 ± 15	38 ± 8	0.14 ± 0.04	3000 ± 10	196 ± 5	-290 ± 5	-94 ± 10
350	Paralelo	214 ± 8	170 ± 6	0.80 ± 0.06	1600 ± 5	217 ± 5	-253 ± 5	-36 ± 10
	Perpendicular	190 ± 10	24 ± 8	0.13 ± 0.05	3000 ± 10	303 ± 10	-262 ± 10	-41 ± 20
400	Paralelo	110 ± 10	68 ± 4	0.61 ± 0.09	1600 ± 5	403 ± 5	-439 ± 5	-36 ± 10
	Perpendicular	105 ± 5	25 ± 5	0.24 ± 0.06	2000 ± 10	362 ± 10	-304 ± 10	58 ± 20

# Capítulo IV

## Conclusiones

La cristalización y la oxidación térmica de películas delgadas de níquel dependen de la temperatura de recocido. La oxidación se detecta en todas las muestras según espectroscopia Raman. El recocido también promueve la formación de películas granulares, como se observó por MEB. El aumento de la fase NiO depende de la temperatura de recocido. La oxidación completa se obtiene en altas temperaturas de 700 °C o superior. DRX revela que, a pesar del aumento del NiO, la cristalinidad del Ni mejora, la obtención de la mejor cristalización es en el recocido a 350 °C. La presencia de Ni y NiO cristalitos en las películas implica la coexistencia de dominios ferromagnéticos y antiferromagnéticos. Los ciclos de histéresis de las películas recocidas a 325, 350 y 400 °C revelan "Exchange Bias" debido a la mayor competencia entre las interacciones de intercambio en las interfaces Ni / NiO en comparación con las otras muestras.



## Apéndice A: Publicaciones.

Nº1: Este trabajo es publicado en la **Journal of Vacuum science y Technology B**.



### Characterization of Ni thin films following thermal oxidation in air

Luis De Los Santos Valladares,<sup>a)</sup> Adrian Ionescu, Stuart Holmes, and Crispin H. W. Barnes  
*Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J Thomson Ave., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom*

Angel Bustamante Domínguez, Oswaldo Avalos Quispe, and Juan C. González  
*Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Peru*

Silvia Milana, Matteo Barbone, and Andrea C. Ferrari  
*Cambridge Graphene Centre, University of Cambridge, 9 J.J. Thomson Avenue, Cambridge CB3 0FA, United Kingdom*

Henry Ramos  
*National Institute of Physics, College of Science, University of the Philippines, Diliman, Quezon City 1101, Philippines*

Yutaka Majima  
*Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta cho, Midori ku, Yokohama 226-8503, Japan*

(Received 30 May 2014; accepted 5 September 2014; published 22 September 2014)

The authors study the thermal oxidation of nickel thin films (50 nm) fabricated by conventional thermal evaporation, resulting from annealing in air at 300, 325, 350, 400, and 700 °C. The characterization is performed by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, superconducting quantum interference device magnetometry, and scanning electron microscopy. These techniques confirm that the oxidation increases with annealing temperature. The formation of granular films of coexisting Ni and NiO is confirmed after annealing at 400 °C. The magnetic measurements show coexisting ferromagnetism and antiferromagnetism, corresponding to Ni and NiO contributions. The magnetic hysteresis loops reveal exchange bias in the samples annealed at 235, 350, and 400 °C due to the competition between the exchange interactions at the Ni/NiO interfaces. © 2014 American Vacuum Society.

[<http://dx.doi.org/10.1116/1.4895846>]

**Nº2:** El desarrollo de esta tesis también me ayuda en la colaboración de este trabajo que está basado en el mismo método de tratamiento. Este trabajo está publicado en la **Applied Surface science**.



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

**Applied Surface Science**

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)



## Surface morphology of amorphous germanium thin films following thermal outgassing of SiO<sub>2</sub>/Si substrates



L. de los Santos Valladares<sup>a,\*</sup>, A. Bustamante Dominguez<sup>b</sup>, J. Llandro<sup>a</sup>, S. Holmes<sup>a</sup>,  
O. Avalos Quispe<sup>b</sup>, R. Langford<sup>a</sup>, J. Albino Aguiar<sup>c</sup>, C.H.W. Barnes<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, J.J. Thomson Ave., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

<sup>b</sup> Laboratorio de Cerámicas y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Apartado Postal 14-0149, Lima, Peru

<sup>c</sup> Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados, Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 24 June 2014

Received in revised form 9 July 2014

Accepted 13 July 2014

Available online 22 July 2014

#### Keywords:

Amorphous germanium

Outgassing of SiO<sub>2</sub>/Si substrates

Surface diffusion of Ge films

Annealing Ge thin films

Bubbles on Ge surfaces

### ABSTRACT

In this work we report the surface morphology of amorphous germanium (*a*-Ge) thin films (140 nm thickness) following thermal outgassing of SiO<sub>2</sub>/Si substrates. The thermal outgassing was performed by annealing the samples in air at different temperatures from 400 to 900 °C. Annealing at 400 °C in slow (2 °C/min) and fast (10 °C/min) modes promotes the formation of bubbles on the surface. A cross sectional view by transmission electron microscope taken of the sample slow annealed at 400 °C reveals traces of gas species embedded in the *a*-Ge film, allowing us to propose a possible mechanism for the formation of the bubbles. The calculated internal pressure and number of gas molecules for this sample are 30 MPa and  $38 \times 10^8$ , respectively. Over an area of  $22 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  the density of bubbles obtained at slow annealing ( $9 \times 10^3 \text{ cm}^{-2}$ ) is smaller than that at rapid annealing ( $6.4 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ ), indicating that the amount of liberated gas in both cases is only a fraction of the total gas contained in the substrate. After increasing the annealing temperature in the slow mode, bubbles of different diameters (from tens of nanometers up to tens of micrometers) randomly distribute over the Ge film and they grow with temperature. Vertical diffusion of the outgas species through the film dominates the annealing temperature interval 400–600 °C, whereas coalescence of bubbles caused by lateral diffusion is detected after annealing at 700 °C. The bubbles explode after annealing the samples at 800 °C. Annealing at higher temperatures, such as 900 °C, leads to surface migration of the film to the exploded bubbles and eventually forming islands of polycrystalline GeO<sub>2</sub>.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.



## Apéndice B: Ponencias.

Este trabajo fue presentado de forma oral en el **2 Encuentro Internacional de Investigadores en Materiales y Tecnología del Plasma** realizado en Bucaramanga – Colombia.



### Cristalización y Propiedades Magnéticas de Películas Delgadas Ni/SiO<sub>2</sub> tratadas térmicamente

### Crystallization and Magnetic Properties of Thin Films heat treated Ni/SiO<sub>2</sub>

O Avalos-Quispe<sup>1</sup>, A Bustamante-Domínguez<sup>2</sup>, L De Los Santos-Valladares<sup>3,4</sup> and J Albino-Aguilar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Ap. Postal 14-0149, Lima, Perú

<sup>2</sup> Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J.J Thomson Av., Cambridge CB3 0HE, United Kingdom

<sup>3</sup> Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

<sup>4</sup> Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados, Departamento de Física Universidade Federal de Pernambuco 50670-901, Recife, Brazil

E-mail: [avalos147@gmail.com](mailto:avalos147@gmail.com)

**Resumen.** Se presenta el estudio de la cristalización y las propiedades magnéticas e las películas delgadas de Ni sobre sustratos de SiO<sub>2</sub>, que fueron preparadas usando un equipo evaporador de la firma EDWARDS 306 bajo una presión base de 10<sup>-7</sup> mbar y con espesor 50 nm. Las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos en un horno tubular de la firma LENTON, en el rango de 300 °C a 400 °C donde se mantuvo estable 3 horas para cada temperatura; luego son enfriadas a razón de 2.5 °C/min. La cristalización de las muestras y las fases presentes fueron caracterizadas mediante la Difracción de Rayos-X. La morfología de la superficie se analizó a través de la Microscopía Electrónica de Barrido. En los resultados obtenidos encontramos que la cristalización de las películas de Ni mejoran con el aumento de la temperatura, sin embargo a la temperatura de 350 °C se detecta la presencia NiO. Durante el proceso de recocido de las superficies de las muestras se vuelven cada vez más ásperas esto debido a la formación del NiO. Las mediciones magnéticas se realizaron utilizando un magnetómetro SQUID para cada recocido de Ni/SiO<sub>2</sub> películas delgadas en donde se observó un comportamiento ferromagnético en todas las películas.

**Abstract.** We Present the study of crystallization and magnetic properties of the Ni thin films on SiO<sub>2</sub> substrates, which were prepared using equipment evaporator of signature Edwards 306 under a base pressure of 10<sup>-7</sup> mbar and with thickness 50 nm. The samples were subjected to thermal treatment in a tubular furnace of signature LENTON in the range of 300 °C to 400 °C where it remained stable for each temperature 3 hours, then is cooled at a rate of 2.5 °C / min. The crystallization of the samples and the phases present were characterized by X-ray diffraction. The surface morphology was analyzed by Scanning Electron Microscopy. In the results found that the crystallization of Ni films improve with increased temperature, however at the temperature of 350 °C is detected the presence NiO. During the annealing process of the surfaces of the samples are becoming increasingly rougher this because to the formation of NiO. Magnetic measurements were made using a SQUID magnetometer for each annealing of Ni/SiO<sub>2</sub> thin films where was observed ferromagnetic behavior in all films.

Este trabajo se presentó en forma de poster en el simposio peruano de física realizado en Trujillo

43

# Referencias

- [1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, W.M Haynes, 93<sup>rd</sup> edition 2012, CRC Press, Taylor and Francis Group, FL, USA, ISBN 978-1-4398-8049-4.
- [2] E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii, R. Takayama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L328 - L330.
- [3] D. Adler, J. Feinleib, Phys. Rev. B 2 (1970) 3112.
- [4] M.J. Carey and A.E. Berkowitz, J. Appl. Phys. 73 (1993) 6892.
- [5] I. Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, Sens. Actuators B 78 (2001) 126.
- [6] H. Sato, T. Mimani, S. Takata, T. Yamada, Thin Solid Films 236 (1993) 27-31.
- [7] I.M. Chan, T.Y. Hsu, F.C. Hong, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 1899.
- [8] W. Shin, N. Murayama, Mater. Lett. 45 (2000) 302.
- [9] S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyasita, K. Urabe, M. Kitao, J. Appl. Phys 63 (1988) 2116.
- [10] M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, and S. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 33, 6656 (1994).
- [11] J.F.K. Cooper, A. Ionescu, R.M. Langford, K.R.A. Ziebeck, C.H.W. Barnes, R. Gruar, C. Tighe, J.A. Darr, N.T.K. Thanh, B. Ouladdiaf, J. Appl. Phys. 114 (2013) 083906.
- [12] J.S.E.M. Svensson, C.G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. 49 (1986) 1566.
- [13] D.A. Wruck, M.A. Dixon, M. Rubin, S.N. Bogy, J. Vac. Sci. Tech. A 9 (1991) 2170.
- [14] C.M. Lampert, R. Caron-Popowich, Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 1149 (1989) 56.
- [15] S.I. Cordoba-Torrsi, C. Gabrielli, A. Hugot-Le Goff, R. Torresi, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 1548.
- [16] J. van Lierop, L.H. Lewis, K.E. Williams, R.J. Gambino, J. Appl. Phys. 91 (2002) 7233-7235.
- [17] L. Wang, Z. Zhang, Y. Cao, J. Ceram. Soc. Jpn. 101 (1993) 227.
- [18] L. de los Santos Valladares, D. Hurtado Salinas, A. Bustamante Domínguez, D. Acosta Najarro, S.I. Khondaker, T. Mitrelias, C.H.W. Barnes, J. Albino Aguiar, Y. Majima, Thin Solid Films 520 (2012) 6368 – 6374.
- [19] L. de los Santos Valladares, A. Bustamante Domínguez, L. León Félix, T. Mitrelias, A. Ionescu, J. Quispe Marcatoma, C.H.W. Barnes, J. Mater. Sci. Eng. 4 (1) (2010) 1.
- [20] Ichiro sunagawa, Crystals growth, morphology and perfection, Cambridge University Press 2005.
- [21] Mordechay Schlesinger and Milan Paunovic, Modern Electroplating, 4 edition, Jhon Wiley & Sons 2000.
- [22] Prutton, M., Surface Physics, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [23] John A. Venables, Introduction to Surface and Thin Film Processes, Cambridge University Press, 2000.
- [24] D. Jiles. "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Chapman and Hall, p. 70 – 71, 89 (1991).
- [25] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 102, 1413 (1956).
- [26] W. H. Meiklejohn and C. P. Bean, Phys. Rev. 105, 904 (1957).



- [27] Jhon R. Ferraro, *Introductory Raman Spectroscopy*, second edition, page 96, ELSEVIER, **2003**.
- [28] Powder Diffraction Files PDF-2 of the International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2001.
- [29] P. Mohanty, C. Rath, P. Mallick, R. Biswal, and N. C. Mishra, *Physica B* 405, 2711 (2010).
- [30] D. Tao and F. Wei, *Mater. Lett.* 58, 3226 (2004).
- [31] L. Wu, Y. Wu, H. Wei, Y. Shi, and C. Hu, *Mater. Lett.* 58, 2700 (2004).
- [32] E. Fujii, A. Tomozawa, S. Fujii, H. Torii, H. Torii, M. Hattori, and R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 32, L1448 (1993).
- [33] L. Wang, Z. Zhang, and Y. Cao, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 101, 227 (1993).
- [34] I. Hotovy, J. Huran, and L. Spiess, *J. Mater. Sci.* 39, 2609 (2004).
- [35] T. Okazawa, T. Nishizawa, T. Nishimura, and Y. Kido, *Phys. Rev. B* 75, 033413 (2007).
- [36] P. A. Temple and C. E. Hathaway, *Phys. Rev. B* 7, 3685 (1973).
- [37] R. E. Dietz, W. F. Brinkman, A. E. Meixner, and H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* 27, 814 (1971).
- [38] R. E. Dietz, G. I. Parisot, and A. E. Meixner, *Phys. Rev. B* 4, 2302 (1971).
- [39] M. G. Cottam and D. J. Lockwood, *Light Scattering in Magnetic Solids* (Wiley, New York, 1986).
- [40] P. A. Fleury and R. Loudon, *Phys. Rev.* 166, 514 (1968).
- [41] N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, I. Steins, J. Grabis, I. Sildos, and M. Pars, *J. Phys.: Conf. Ser.* 93, 012039 (2007).
- [42] W. Duan, S. H. Lu, Z. L. Wu, and Y. S. Wang, *J. Phys. Chem. C* 116, 26043 (2012).
- [43] M. R. Pinnel, H. G. Tompkis, and D. E. Heath, *J. Electrochem. Soc.* 126, 1274 (1979).
- [44] S. Veena Kumari, M. Natarajan, V. K. Vaidyan, and P. Koshy, *J. Mater.Sci. Lett.* 11, 761 (1992).
- [45] N. Cabrera and N. F. Mot, *Rep. Prog. Phys.* 12, 163 (1949).
- [46] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, Inc., 2009), pp. 48–66 and 115–149.
- [47] J. Nogues and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* 192, 203 (1999).